N° C.N.R.S. AO 7273

Aix Marseille

HETEROCYCLISATIONS RADICALAIRES DE THIOLS, NITRITES ET N-CHLOROAMINES ACETYLENIQUES.

THESE présentée

A L'UNIVERSITE DE PROVENCE

pour obtenir le grade de Docteur es-Sciences Physiques par

CLAUDE DUPUY

Soutenue le 7 Juillet 1972 devant la commission d'examen

MM. J. METZGER	Président
M. BERTRAND	Examinateurs
JM. SURZUR	Examinateurs
P. CADIOT	Invité

N° C.N.R.S. AO 7273

HETEROCYCLISATIONS RADICALAIRES DE THIOLS, NITRITES ET N-CHLOROAMINES ACETYLENIQUES.

THESE présentée

A L'UNIVERSITE DE PROVENCE

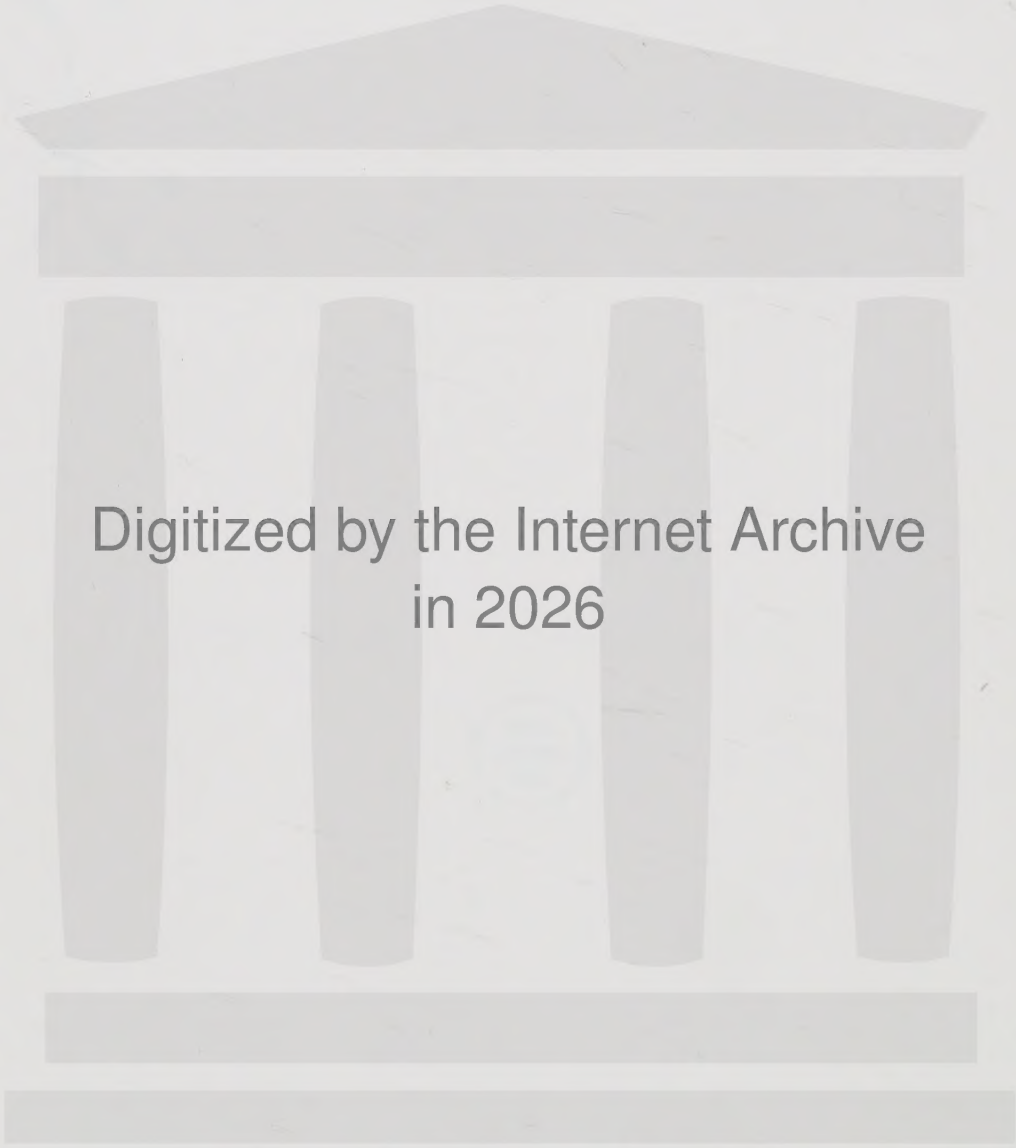
pour obtenir le grade de Docteur Es-Sciences Physiques par

CLAUDE DUPUY

Soutenue le 7 Juillet 1972 devant la commission d'examen

MM. J. METZGER	Président
M. BERTRAND, JM. SURZUR	Examinateurs
P. CADIOT	Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547004_0001

à Guillaume

à Jacqueline

à mes Parents

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Organique B de la Faculté des Sciences de Marseille sous la direction de Monsieur le Professeur J. M. Surzur. Qu'il me soit permis de le remercier pour la bienveillance et la patience qu'il n'a cessé de me témoigner. Je tiens à l'assurer de toute ma reconnaissance pour l'attention particulière qu'il a accordée à l'élaboration de ce mémoire.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur J. Metzger, qui, par son enseignement, m'a initié à la Chimie Organique, de l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce Jury.

Qu'il me soit également permis de remercier Monsieur le Professeur M. Bertrand d'avoir bien voulu juger ce travail.

J'associe à ces remerciements respectueux Monsieur le Professeur P. Cadiot qui a bien voulu faire partie de ce Jury.

Je veux aussi témoigner ma gratitude à Monsieur R. Phan Tan Luu pour tout ce qu'il m'a apporté au cours de mon année de "physico-chimie".

A l'ensemble de mes camarades, chercheurs et enseignants, j'adresse mes remerciements pour l'ambiance chaleureuse dont ils ont su m'entourer.

Je tiens à remercier le personnel technique des appareils de résonance magnétique nucléaire, de spectrométrie de masse et d'analyse élémentaire pour leur compréhension et leur amabilité.

Que Monsieur A. Prosperi reçoive ici l'expression de ma reconnaissance pour son aide toujours amicale et désintéressée.

Je remercie enfin Madame Tassy qui a effectué avec beaucoup de soins et de diligence la réalisation matérielle de ce mémoire.

S O M M A I R E

INTRODUCTION . p. 1

CHAPITRE I - TRIPLE LIAISON ET DOUBLE LIAISON CARBONE-CARBONE - ADDITIONS INTER ET INTRAMOLECULAIRES p. 7

I-1. La triple liaison acétylénique p. 7

I-2. Addition nucléophile sur la triple liaison p. 12

I-3. Cyclisation nucléophile sur la triple liaison p. 15

I-4. Addition radicalaire sur les alcynes et les alcènes p. 22

I-4.1 Aspects généraux p. 22

I-4.2 Aspects thermodynamiques et cinétiques - Exemple du radical méthyle p. 25

I-4.3 Addition du radical thiyle p. 56

I-4.4 Addition du radical alcoxy p. 73

I-4.5 Addition du radical aminé p. 81

I-5 Cyclisation par addition radicalaire p. 90

I-5.1 Caractéristiques des réactions intramoléculaires p. 90

I.5.2 Cyclisation par addition d'un radical carboné p. 98

I.5.3 Cyclisation par addition d'un radical thiyle p.112

I-5.4 Cyclisation par addition d'un radical alcoxy p.117

I-5.5 Cyclisation par addition d'un radical aminé p.121

CHAPITRE II - SYNTHESE DE COMPOSES ACETYLENIQUES p. 131

II-1 Thiols p.133

II-2 Nitrites p.133

II-3 N-Chloroamines p.134

II-4 Produits de départ p.135

II-5 Tableaux récapitulatifs p.138

II-6 Caractéristiques spectrales p.143

CHAPITRE III - CYCLISATIONS DE THIOLS ACETYLENIQUES p. 146

III-1 Cyclisation par addition nucléophile p.153

III-1.1 Choix des conditions expérimentales p.153

III-1.2 Résultats expérimentaux - Interprétation p.156

III-2 Cyclisation par addition radicalaire : conditions expérimentales - résultats p.165

III-2.1 Formation du radical thiyle p.166

III-2.2 Choix du solvant et de la dilution p.179

III-2.3 Pureté du thiol - Préparation de thiol deutéré p.182

III-2.4 Résultats expérimentaux p.184

III-2.5 Synthèse de cycles sulfurés authentiques p.194

III-2.6 Nature radicalaire de ces cyclisations p.195

III-3 Cyclisation du pentyne-4 thiol-1 p.197

III-3.1 Formation du méthyl-2 thiàcyclopentène-2 p.199

III-3.2 Formation des "dimères" p.210

III-3.3 Formation des "polymères" p.216

III-3.4 Etude du mécanisme de cyclisation radicalaire p.217

III-4 Généralisation à d'autres thiols acétyléniques p.232

III-5 Caractéristiques spectrométriques de certains cycles sulfurés éthyléniques p.246

CHAPITRE IV - ESSAIS DE CYCLISATION RADICALAIRE DE NITRITES ET DE N-CHLOROAMINES ACETYLENIQUES p. 251

IV-1 Cyclisation radicalaire de nitrites acétyléniques p.254

IV-1.1 Conditions expérimentales p.254

IV-1.2 Photolyse de nitrites γ acétyléniques p.258

IV-1.3 Photolyse de nitrites δ acétyléniques p.263

IV-2 Essais de cyclisation de N-chloroamines acétyléniques p.269
IV-2.1 Conditions expérimentales p.269
IV-2.2 Résultats expérimentaux - Interprétation p.271

CONCLUSION p. 277

PARTIE EXPERIMENTALE p. 283

A - SYNTHESE DE COMPOSES ACETYLENIQUES p. 285
A-1 Préparation des halogénures p.289
A-2 Préparation des alcools et de leurs dérivés p.302
A-3 Préparation des amines et des N-Chloroamines p.314
A-4 Préparation des thiols et des disulfures p.317

B - PREPARATION DE CYCLES SULFURES ETHYLENIQUES p. 325

C - CYCLISATION DETHIOLS ET DE DISULFURES ACETYLENIQUES p. 331
C-1 Cyclisations radicalaires p.333
C-1.1 Description des principaux montages d'irradiation p.334
C-1.2 Description des essais de cyclisation p.339
C-1.3 Etude de la fraction de distillation "B"("dimères") p.385
C-1.4 Irradiations du thiacyclohexène-2 et du méthylène-2 thiacyclopentane p.396
C-2 Cyclisations nucléophiles p.405

D - CYCLISATIONS DE NITRITES ACETYLENIQUES p. 413

E - ESSAIS DE CYCLISATION DE N-CHLOROAMINES ACETYLENIQUES p. 427

APPENDICE

- o O o -

La chimie des radicaux libres constitue une branche de la chimie organique plus récente et moins familière que celle des réactions organiques ioniques. Comme l'ont remarqué WATERS et MAYO[1], avant 1929, aucune attention sérieuse n'avait été donnée à la conception selon laquelle les radicaux libres pouvaient jouer un rôle important dans les réactions organiques simples. Aujourd'hui, la chimie radicalaire a acquis une importance considérable aussi bien sur le plan industriel que du point de vue théorique. Les radicaux libres sont impliqués dans la plupart des réactions initiées par la lumière, dans les combustions et dans plusieurs réactions vitales comme la respiration[2].

L'intérêt de la chimie radicalaire ne cesse de s'étendre comme le prouvent les nombreux ouvrages édités depuis une dizaine d'années, en particulier depuis le "Free Radicals in Solution" de WALLING[3].

Parmi les réactions des radicaux libres, les additions intermoléculaires sur les doubles liaisons éthyléniques tiennent une place importante. Les travaux sont beaucoup moins nombreux en ce qui concerne les triples liaisons acétyléniques (4b).

En principe, ces additions radicalaires peuvent être utilisées pour essayer de préparer des composés cycliques comme toutes les réactions impliquant la formation d'une nouvelle liaison.

M. JULIA[4a] a présenté en 1964, le première revue

(1) W. WATERS et F. MAYO, Vistas in Free Radical chemistry Ed. par W. Waters, Pergamon Press, N.Y., 1959.

(2) W. PRYOR, Introduction à la chimie des radicaux libres, Dunod, Paris, 1969.

(3) C. WALLING - Free Radicals in Solution, J. Wiley, N.Y. 1957.

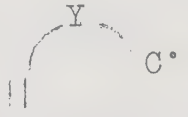
(4a) M. JULIA - Rec. Chem. Prog., 1964, 25, 3 à 29.

(4b) M. JULIA - Chemistry of Acetylenes, Ed. par H. Viehe M. Dekker, N.Y., 1969, p. 335.

sur les possibilités de cyclisation offertes par l'addition d'un radical carboné sur une double ou une triple liaison carbone-carbone.

Puis J-M SURZUR et ses collaborateurs ont étendu ce nouveau mode de cyclisation, en série éthylénique, à la préparation d'hétérocycles. Les deux voies d'accès possibles avaient été envisagées :

- addition d'un radical carboné, en introduisant un hétéroatome Y dans l'enchaînement :



- addition d'un radical hétéroatomique Y° (Y = S, O, N-R)

G. TORRI, qui a expérimenté la première possibilité, a montré que l'addition intramoléculaire en série carboné, peut être généralisée, dans certaines limites, à la préparation d'hétérocycles(5).

La deuxième possibilité, a été beaucoup plus étudiée dans notre laboratoire, non seulement en raison de son intérêt synthétique mais aussi afin de mieux comprendre la réactivité des radicaux hétéroatomiques vis-à-vis des doubles liaisons.

Au début de ce travail, on ne connaissait aucun exemple d'addition intramoléculaire de radical hétéroatomique sur une triple liaison :

(5) G. TORRI, Thèse de spécialité, Marseille, 1967.
J-M SURZUR et G. TORRI - Bull. Soc. Chim., 1970, 89, 3070.

Par contre, l'addition nucléophile intramoléculaire avait été souvent observée :

Notre étude a porté essentiellement sur l'hétérocyclisation de composés acétyléniques par addition intramoléculaire de radicaux thiyle, alcoxy et aminé sur la triple liaison :

Elle s'est proposée d'apporter une contribution à la compréhension des mécanismes d'addition intramoléculaire sur une triple liaison acétylénique et de tester de nouvelles voies de synthèse d'hétérocycles éthyléniques.

Avant d'exposer nos résultats, nous résumerons les caractéristiques de la triple liaison acétylénique en dressant un parallèle avec la double liaison éthylénique. Nous récapitulerons ensuite les résultats expérimentaux des additions inter et intramoléculaires qui nous ont guidés et inspirés.

CHAPITRE I

TRIPLE LIAISON ET DOUBLE LIAISON CARBONE-CARBONE : ADDITIONS INTER ET INTRAMOLECULAIRES.

I-1. LA TRIPLE LIAISON ACETYLENIQUE

La nette différence de réactivité ionique observée entre une triple et une double liaison est due au fait que "les carbones hybridés en sp et en sp_2 ne possèdent pas la même électronégativité et que les densités électroniques des liaisons C ≡ C et C = C ne présentent pas les mêmes caractéristiques"(Fig. 1)[6].

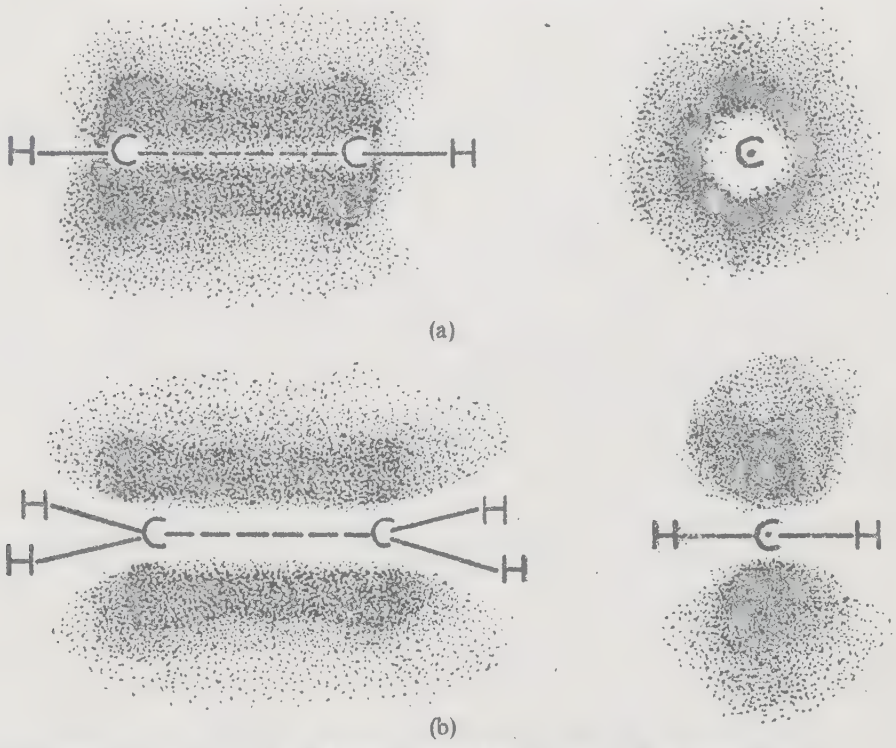


Figure 1 : Représentations de la distribution de la densité des électrons π dans la molécule d'acétylène (a) et la molécule d'éthylène (b).

Dans une approche schématique, DEWAR[7] constate que le raccourcissement de la liaison carbone-carbone dans l'acétylène (1,20 Å) résulte de la formation des orbitales

(6) T. RUTLEDGE - Acetylenic compounds, Reinhold, N.Y., 1968, p. 2 à 3.
C. NOLLER - Chemistry of organic compounds, 1965, 87,167.

(7) C. DEWAR - The molecular orbital theory of organic chemistry, M. Graw Hill, N.Y., 1969, p. 145.

moléculaires π qui maintiennent les deux carbone rapprochés ; de ce fait, les forces mises en jeu sont plus importantes que dans le cas de l'éthylène (1,34 Å). Les potentiels d'ionisation observés, - acétylène : 11,4 eV, éthylène : 10,5 eV, confirment cette conclusion. Il en découle que l'acétylène serait moins réactif que l'éthylène dans le cas d'une attaque par un réactif électrophile. La conception selon laquelle l'acétylène est plus "insaturé" que l'éthylène est donc une erreur anachronique.

Un essai d'explication plus complète de la réactivité ionique de la triple liaison est proposé par DALE(8).

D'après cet auteur, la triple liaison montre une tendance à donner des composés d'addition du fait que cette réaction est très exothermique ; mais il est surprenant que l'attaque électrophile se fasse moins facilement que l'attaque nucléophile qui est relativement aisée, alors que l'inverse est observé pour les doubles liaisons éthyléniques isolées.

La forte densité électronique et la position exposée des électrons π sont généralement renduæ responsables de la facilité de l'attaque électrophile sur une liaison multiple carbone-carbone. Dans le cas de la triple liaison plusieurs facteurs contrarient cette attaque. La nature très délocalisée de ses électrons autour de l'axe carbone-carbone implique pour une attaque électrophile une énergie de polarisation plus importante que dans le cas d'une double liaison où les électrons π sont déjà localisés par paire.

D'autre part, les atomes de carbone triplement liés, hybridés en sp sont plus électronégatifs que les carbone sp_2 éthyléniques. Ils manquent d'électrons et préfèrent en recevoir pour satisfaire leur électroaffinité. D'ailleurs la molécule

(8) J. DALE - Chemistry of Acetylenes, ed. par H. Viehe, M. Dekker, N.Y., 1969, p. 3 à 96.

d'acétylène ne possède que dix électrons liants au total ($H-C\equiv C-H$) alors que l'éthylène en a douze ($\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$). Les carbones sp acétyléniques sont donc mal disposés à partager une paire de leurs électrons avec un électrophile et à se charger positivement. Ces arguments sommaires permettent de mieux comprendre la plus faible réactivité d'une triple liaison isolée vis-à-vis des électrophiles. Il faut justifier en outre, pourquoi l'attaque d'un nucléophile est facilitée. Ce phénomène est attribuable à des facteurs stériques et électroniques.

Les six électrons liants entre les deux carbone. sont "regroupés" pour former la triple liaison (fig. 1). Le nucléophile peut s'approcher assez facilement du carbone sur lequel il va se fixer sans que cette attaque provoque des répulsions électroniques incompatibles. De plus, l'électroaffinité du carbone acétylénique accélère l'addition. L'atome de carbone adjacent qui porte ensuite la charge résultante est devenu un carbanion vinylique d'autant plus facilement qu'il était hybridé en sp donc avide d'électrons. D'après VIEHE[9] un tel carbanion vinylique est plus stable qu'un carbanion alkyle.

La représentation des électrons de la double et de la triple liaison carbone-carbone suivant les schémas de LINNETT[10] permet de mieux rendre compte de leur réactivité respective. Dans le cas des alcynes, elle illustre remarquablement le caractère délocalisé des électrons de la triple liaison.

Nous rappellerons sommairement quelques uns des principes sur lesquels reposent cette schématisation des molécules.

(9) H. VIEHE - Angew. Chem., 1967, 79, 744.

(10) J. LINNETT - The electronic structure of molecules. A new approach, Methuen, Londres, 1964.

Les quatre électrons de la couche externe L qui gravitent autour du noyau d'un atome de carbone, avec le même spin, se répartissent aux sommets d'un tétrahèdre régulier dont le noyau atomique est le barycentre. De cette façon, les répulsions électrostatiques et électromagnétiques entre ces électrons sont minimales.

Dans le cas de l'hydrogène, le seul électron décrit une sphère autour du noyau.

Les liaisons ne sont plus caractérisées par un trait joignant les deux atomes liés et représentant deux électrons. Sont considérés comme liants, les électrons placés entre deux atomes et comme antiliants ceux situés de part et d'autre.

Lorsque deux électrons sont appariés, leurs spins sont antiparallèles : on dit qu'ils sont coïncidents.

Plus les électrons entre deux atomes sont près de l'axe joignant leurs noyaux, plus ils sont liants.

Avec ces quelques données élémentaires on représente les molécules d'acétylène et d'éthylène de la manière suivante (fig. 2).

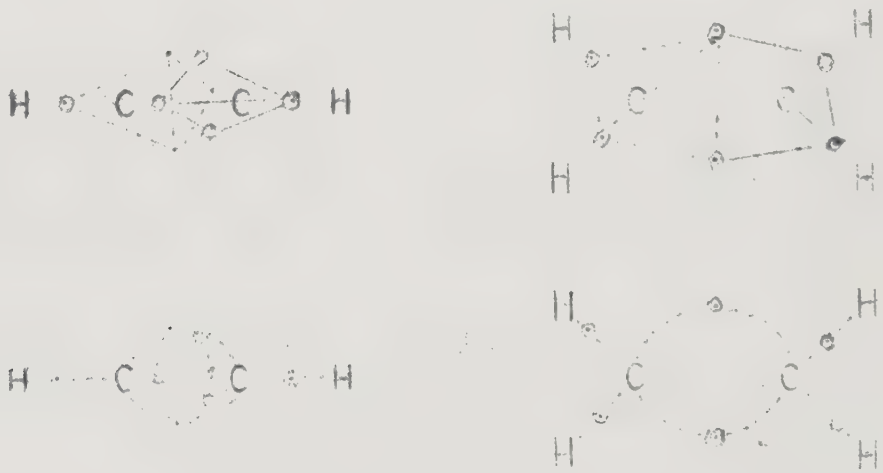


Figure 2 : Acétylène Ethylène

. électron avec un spin donné
○ électron avec un spin opposé au précédent
⁘ électrons coïncidents

Les six électrons entre les deux carbone acétyléniques n'ont pas besoin d'être coïncidents ; il en résulterait une perte d'énergie : l'énergie électromagnétique susceptible d'être gagnée en appariant deux électrons de spins opposés est moins importante que l'énergie des forces électrostatiques qui les font se repousser. Ils restent donc délocalisés et par conséquent moins réactifs vis-à-vis des électrophiles. Inversement les quatre électrons entre les deux carbones éthyléniques sont coïncidents, d'où plus facilement disponibles pour un électrophile.

Un raisonnement analogue dans le cas de l'addition d'un radical nous conduirait à la conclusion suivante : la triple liaison dont les électrons sont "séparés" un par un est plus réactive que la double liaison où il faut désapparier les électrons. Cette prédiction hâtive ne tient pas compte en fait d'autres facteurs qui peuvent être déterminants: électroaffinité respective des carbones hybridés en sp et en sp_2, entropie d'activation plus grande pour la triple liaison qui perd sa symmétrie sphérique, nature du radical additionné.

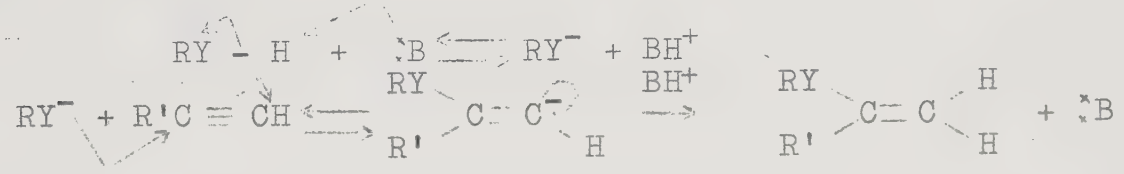
Dans la mesure du possible, nous nous efforcerons de mettre en évidence les différences de réactivité observées au cours des hétérocyclisations radicalaires entre les doubles et les triples liaisons.

I-2. ADDITION NUCLEOPHILE SUR LA TRIPLE LIAISON ACETYLENIQUE

Une triple liaison isolée est beaucoup plus sensible à l'attaque d'un nucléophile qu'à celle d'un électrophile qui nécessite un catalyseur électrophile[11]. C'est pourquoi nous ne tiendrons pas compte de cette dernière car dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placés aucun catalyseur électrophile ne peut intervenir, sauf dans le cas des essais de cyclisation de N-chloroamine en milieu acide sulfurique.

De l'addition nucléophile, objet d'une importante revue dans "chemistry of acetylenes"[11], nous ne présenterons que les résultats relatifs à la liaison acétylénique isolée.

Avec les composés RY-H (Y = C, O, S), cette addition est catalysée par les bases. Son mécanisme se schématise de la manière suivante :



En 1891, FAVORSKY[12] a isolé un éthoxy alcène en étudiant l'isomérisation des alcynes-1 en alcynes-2 et allènes, catalysée par l'éthanolate de sodium. Plus tard NEF et NOUREAU[13] ont préparé des β alcoxystyrènes par addition d'un alcoolate sur le phényl acétylène.

Par la suite, des réactions d'addition d'eau, de phénols, d'esters maloniques, de thiols et d'amines ont été mentionnées

(11) E. WINTERFELDT - Chemistry of acetylenes, ed. H. Viehe, M. Dekker, N.Y., 1969, p. 268.

(12) A. FAVORSKY - J. Prakt. Chem., 1891, 44, 208.

(13) J. NEF - Ann., 1899, 308, 264.
C. NOUVEAU - Bull. Soc. Chim., 1904, 31, 526.

dans la littérature[14]. Ces additions, appelées par certains auteurs "vinylation" ont été étudiées ensuite d'une manière plus détaillée (alcools[15], thiols [15 et 16], amines[17]).

MILLER et SHKAPENKO[15] ont choisi comme modèle de vinylation l'addition du méthanol sur le phénylacétylène, catalysée par le méthanolate de sodium. Cette réaction est du premier ordre par rapport au phénylacétylène et au méthanolate, et d'ordre zéro pour le méthanol. L'étape déterminante de la vitesse de la réaction est l'addition de l'anion sur la triple liaison ; elle est suivie par une réaction rapide d'arrachement de proton à l'alcool par le carbanion vinylique. L'augmentation du pouvoir nucléophile de l'espèce additionnée accroit la vitesse de vinylation, donc un thiolate est plus réactif qu'un alcoolate. Cette constatation corrobore des travaux antérieurs de ADAMS et LUDINGTON[18].

TRUCE et ses collaborateurs[16] ont publié une abondante série d'articles sur la stéréochimie de l'addition nucléophile des thiols sur des alcynes. Ils ont observé que

(14) A. JOHNSON - The chemistry of acetylenic compounds, ed. par E. Arnold, Londres, 1950, Vol. II, p. 69-73, p. 106-109 et p. 218-221.

K. BOWDEN, E. BRANDE et E. JONES - J. Chem. Soc., 1946, 945.

A. HENNE, J. SCHMITZ et W. FINNEGON - J. Am. Chem. Soc. 1950, 72, 4195.

(15) S. MILLER et G. SHKAPENKO - J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 5038.

M. SHOSTAKOSKII, A. BOGDANOVA et G. PLOTNIKOVA - Usp. Khim., 1964, 33(2), 129

(16) W. TRUCE - Organic sulfur compounds, ed. par N. Kharasch, Pergamon Press, N.Y., 1961, vol. 1, 112.

S. RUHEMANN et H. STAPLETON - J. Chem. Soc., 1956, 1179.

(17) W. REPPE et coll. - Ann., 1956, 601, 81.

(18) R. ADAMS et R. LUDINGTON- J. Am. Chem. Soc., 1945, 67, 794.

l'addition, dans des conditions radicalaires, du mésitylène thiol sur le mésitylacétylène est beaucoup plus rapide que l'addition de son thiolate à dilution identique[19].

Les données cinétiques de KRISHNAMURTHY et MILLER[20] montrent que la triple liaison est plus réactive que la double liaison vis-à-vis des nucléophiles, en particulier dans le cas d'un thiolate.

Les travaux récents de MUELLER et GRIESBAUM[21] font apparaître que l'addition nucléophile d'un thiol sur une triple liaison monosubstituée et non activée est sélective à 90 % sur le carbone le plus substitué. Les 10% d'addition inverse sont attribués à l'isomérisation possible en catalyse basique de l'alcyne en allène et à l'addition radicalaire.

(19) W. TRUCE, H. KLEIN et R. KRUSE - J. Am. Chem. Soc, 1961, 83, 4636.

(20) G. KRISHNAMURTHY et S. MILLER - J. Am. Chem. Soc., 1961 83, 3961, voir réf. 26.

(21) W. MUELLER et K. GRIESBAUM - J. Org. Chem., 1967, 856.

I-3. CYCLISATION NUCLEOPHILE SUR LA TRIPLE LIAISON ACETYLENIQUE

L'obtention de cycles insaturés est une des applications intéressantes de la réaction de vinylation[22].

La première cyclisation d'alcool acétylénique a été observée par PAUL et NORMANT en 1944[23]. Le pentyne-4 ol-1, distillé en présence d'amidure de sodium se cyclise en méthylène-2 tétrahydrofuranne. Ce cycle s'isomérise, en milieu basique, en méthyl-2 dihydro-4,5 furanne[24].

Avec les alcools de formule générale :

$HC \equiv C\ CH_2\ X\ CH_2\ CH_2\ OH$ (X = O, S, N-R)

les cycles obtenus en milieu basique varient en fonction des solvants employés[25].

$HC{\equiv}CCH_2OCH_2CH_2OH \xrightarrow[\text{ou KOH}]{\text{NaOH}}$

		I	II	III	IV
Solvant	Rdt global	Pourcentages de cycles			
eau	54	2<	44	20	36
décaline	23	45	6	47	2<
DMSO	33	71	7	18	4
triglyme	41	83	8	9	2<

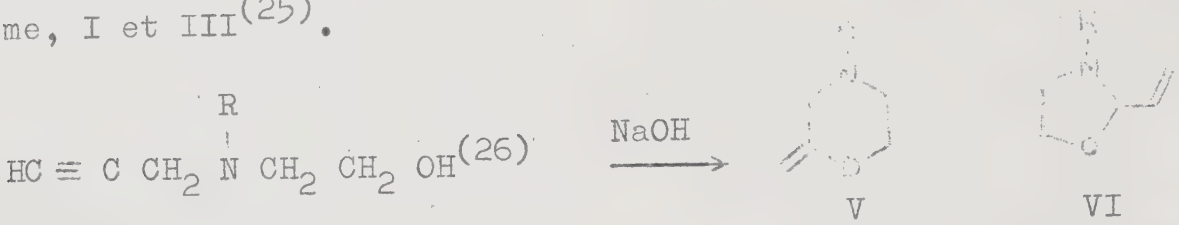
(22) R. FUKS et H. VIEHE - Chemistry of acetylenes, ed. par H. Viehe, M. Dekker, N.Y., 1969, p. 520 à 595.

(23) R. PAUL et H. NORMANT - Bull. Soc. Chim., 1944, 365.

(24-a) R. PAUL et S. TCHELITCHEFF - Compt. Rend. Acad. Sci., 1950, 230, 1872.

-b) G. EGLINTON, E. JONES et M. WHITING - J. Chem. Soc., 1952, 2873.

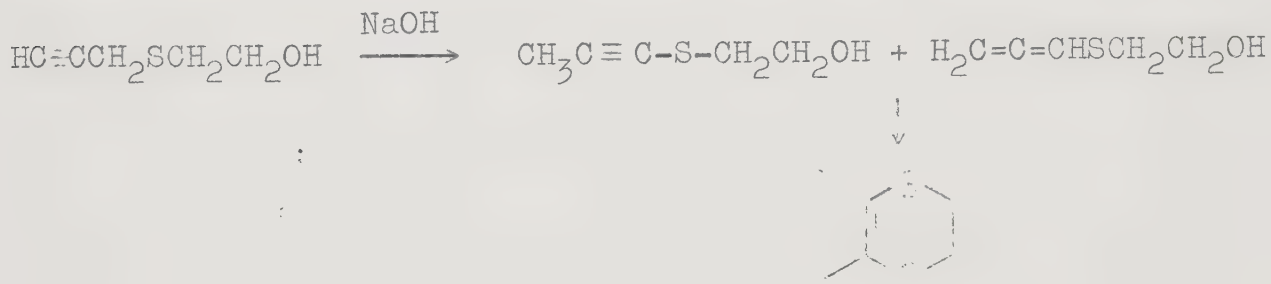
Dans l'eau, il se forme essentiellement les composés II et IV, dans la décaline, le diméthylsulfoxyde ou le triglyme, I et III[25].



V VI

Solvant	Rdt global	Pourcentages de cycles	
eau	45-67 %	100	-
toluène	36-58 %	23	77
DMSO	78 %	-	100

Dans l'eau le composé V est l'unique produit, par contre dans le toluène ou le diméthylsulfoxyde on obtient VI[26].

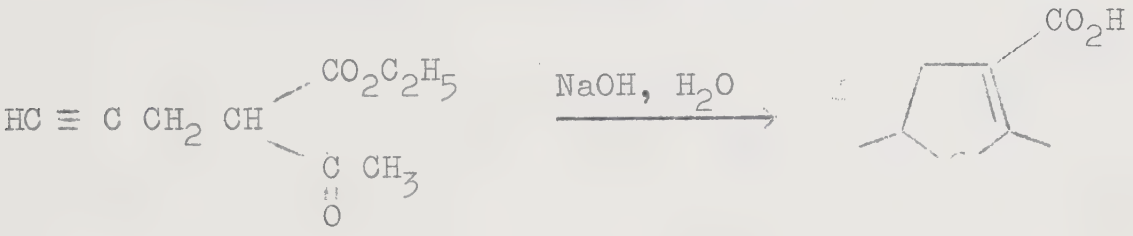


VII

Quelque soit le solvant, l'alcool se réarrange et conduit avec un rendement de 50 % environ à un composé unique de cyclisation VII[27].

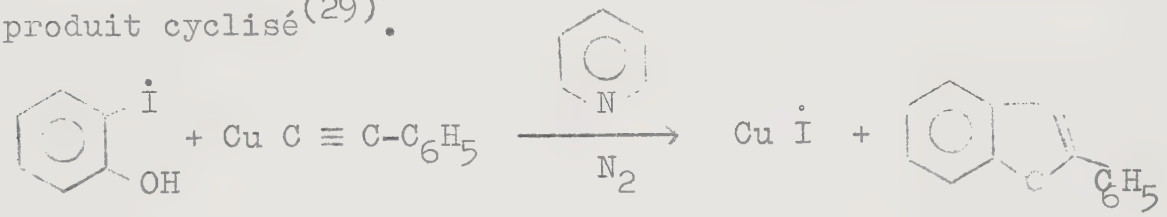
(25) A. BOTTINI, F. CORSON et E. BÖTTNER - J. Org. Chem., 1965, 30, 2988.
A. BOTTINI et E. BÖTTNER - J. Org. Chem., 1966, 31, 389.
R. FAURE et G. DESCOTTES - Bull. Soc. Chim., 1966, 1569.
(26) W. CROXAL et J. MELLENA - U.S. Pat., 1960, 2, 960, 508.
N. EASTON, D. CASSADY et R. DILLARD - J. Org. Chem., 1963, 28, 448.
A. BOTTINI, J. MULLIKIN et C. MORRIS - J. Org. Chem., 1964, 29, 373.
(27) A. BOTTINI et E. BÖTTNER - J. Org. Chem., 1966, 31, 385.

Les énolates β acétylèniques donnent des composés furanniques. Ainsi, l'α propargyl acétoacétate d'éthyle se cyclise très facilement en milieu basique[28].

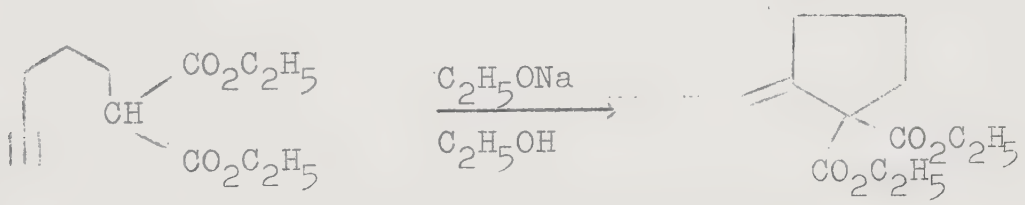


Nous avons observé le même résultat au cours de la préparation de la pentyne-4 one-2 lorsque nous avons voulu saponifier cet acétoacétate d'éthyle.

De même la réaction qui suit, conduit directement au produit cyclisé[29].



L'α pentyne-4 malonate de diéthyle se cyclise à cinq chaînons[30]



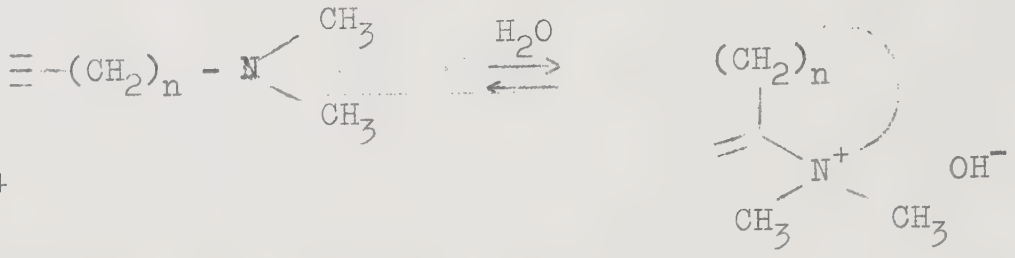
Contrairement à l'addition intermoléculaire, l'addition intramoléculaire d'un groupement aminé sur une triple liaison est relativement facile lorsque la géométrie de la molécule est convenable.

(28) J. COLONGE et R. GELIN - Bull. Soc. Chim., 1954, 211.

(29) C. CASTRO et R. STEPHENS - J. Org. Chem., 1963, 2163, et 3313.

(30) G. EGLINTON et M. WHITING - J. Chem. Soc., 1953, 3052.
G. GROB et J. RUMPF - Helv. Chim. Acta, 1954, 37,1479.

Ainsi CAMPBELL et ses collaborateurs[31] ont enregistré des valeurs anormales de pK_a d'amines acétyléniques dans l'eau. Ils ont attribué ce résultat à la possibilité de cyclisation.

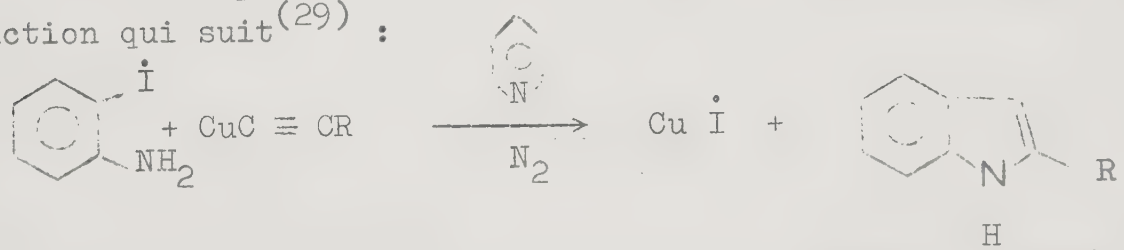


n = 3,4

De même, dans le cas d'amino acide acétiléniques OLOMUCKI et MARSZACK n'ont isolé que des produits résultant d'une cyclisation[32]:

n = 3, 4.

Le produit cyclisé est obtenu directement dans la réaction qui suit[29] :

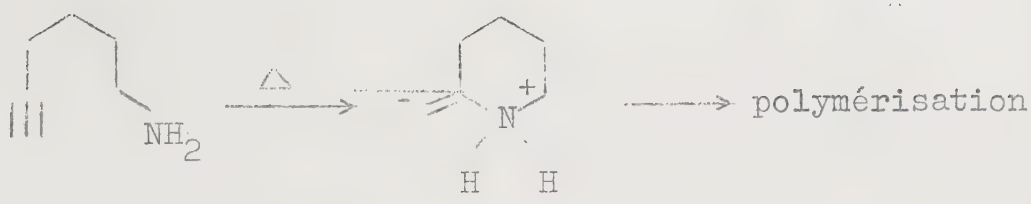


Le faible rendement en hexynyl-5 amine, préparée par condensation de l'acétylure de sodium et du bromure de bromo-3 butylammonium, est attribuable vraisemblablement à une cyclisation accompagnée d'une polymérisation[33].

(31) K. CAMPBELL, F. FATORA et B CAMPBELL - J. Org. Chem., 1952, 1141.

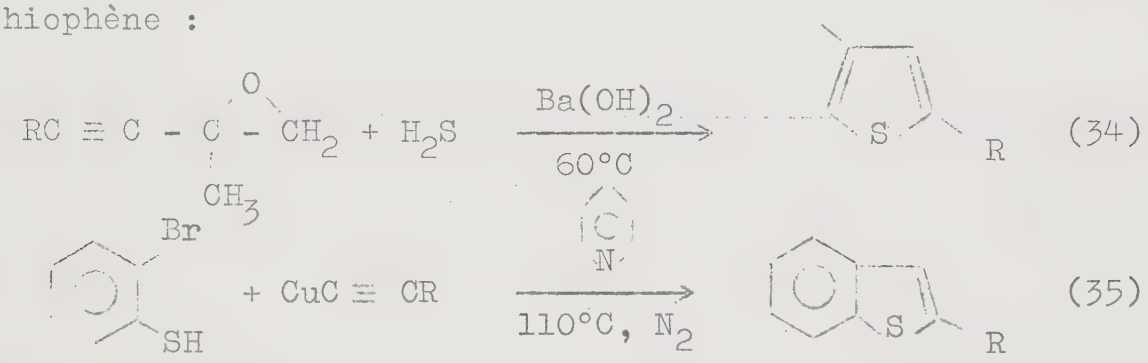
(32) M. OLOMUCKI et I. MARSZACK - Bull. Soc. Chim.,1964,1767.

(33) J. DUMONT, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT - Bull. Soc.Chim. 1967, 588.



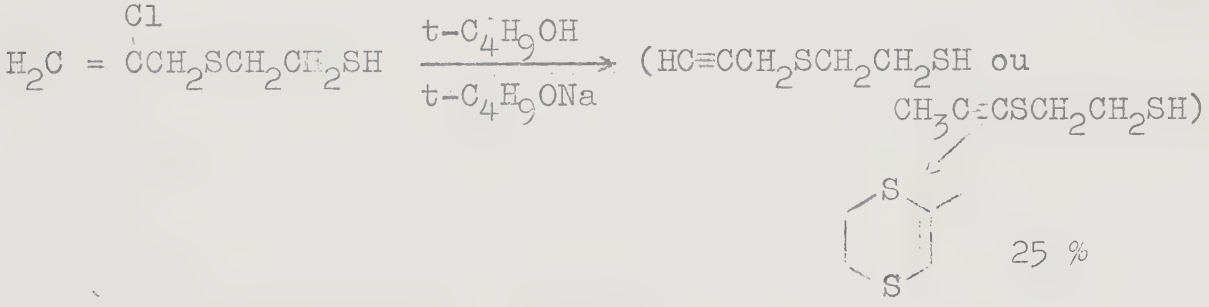
La formation de N-propyl méthylène-2 pipéridine que nous avons observée au cours de la préparation de la N-propyl hexynyl-5 amine viendrait appuyer cette hypothèse.

Les exemples de cyclisation nucléophile de thiols acétyléniques sont plus rares. Toutefois cette réaction se fait aisemment. Elle permet de synthétiser des dérivés du thiophène :



R = C_6H_5 90 %
nC_4H_9 80 %

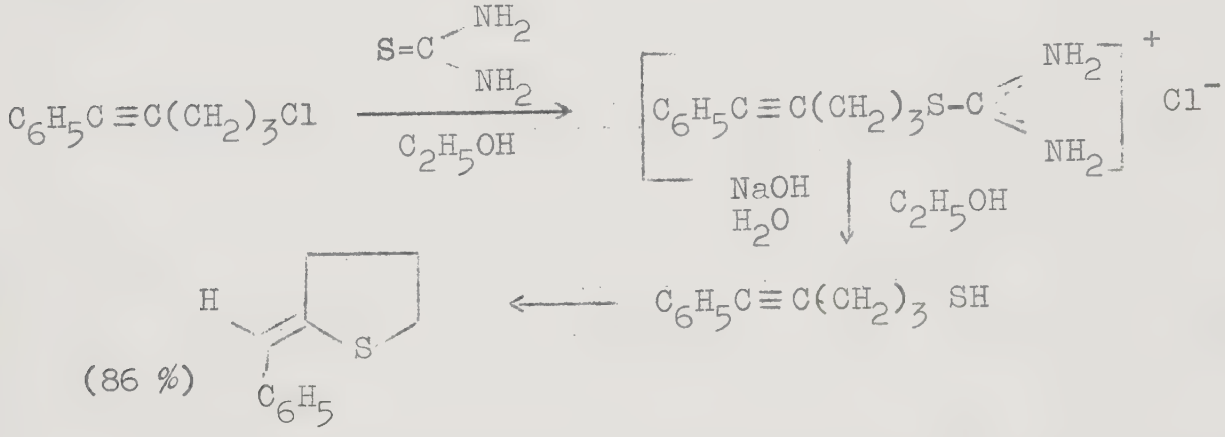
Le traitement du (chloro-2 thioalkyl)-2 éthane thiol par une base conduit à la formation d'un seul produit cyclique, vraisemblablement par un intermédiaire acétylénique.(36)



(34) F. PERVEEV et N. KUDRYASKOVA - Zh. Obshch. Khim. 1954, 24, 1019.
H. SCHLUBACH et K. REPENNING - Ann., 1958, 614, 37.
(35) A. MALTE et C.CASTRO - J. Am. Chem. Soc.,1967, 89,6770
(36) A. BOTTINI et E. BÖTTNER - J. Org. Chem.,1966, 586.

de même :

Récemment, TRUCE et KLINGLER[37] ont cyclisé en milieu basique le phényl-5 pentyne-4 thiol-1. Bien que ce thiol n'ait pas été isolé, il s'agit très probablement d'un composé intermédiaire formé au cours de l'hydrolyse alcaline du sel de thiouronium du chloro-1 phényl-5 pentyne-4. Ces auteurs pensent avoir obtenu par trans addition,le composé éthylénique trans :



Le bon rendement en cycle après seulement deux heures de reflux, montre que cette réaction intramoléculaire se déroule plus facilement et plus rapidement que l'addition intermoléculaire qui, avec des réactifs analogues, ne se fait qu'à 37 % après dix huit heures de reflux[38].

Au cours de ces cyclisations, le nucléophile s'additionne généralement d'une manière MARKOVNIKOFF sur la triple

(37) W. TRUCE et T. KLINGLER - J. Org. Chem., 1970, 1834.

(38) W. TRUCE, H. KLEIN et R. KRUSE - J. Am. Chem. Soc., 1961, 83, 4636.

liaison non conjuguée c'est-à-dire sur le carbone acétylénique le plus substitué. On obtient préférentiellement des cycles à cinq chaînons lorsqu'il y a possibilité de cyclisation à cinq et six chaînons, et des cycles à six chaînons lorsqu'il y a possibilité de cyclisation à six ou sept chaînons. Toutefois, l'interprétation de certains résultats est compliquée par la possibilité de réarrangement prototropique de la triple liaison en milieu basique. Ce réarrangement isomérise la triple liaison en allène ou peut la faire migrer ; l'exemple du sulfure de propargyle et d'éthanol-2 qui conduit au cycle VII, illustre cette complexité[27](p. 16) . En outre, l'influence de certains facteurs électroniques d'après BOTTINI[25], peut modifier sensiblement l'orientation de l'hétérocyclisation. C'est ainsi que dans l'eau le propargyloxy éthanol-2 donne un fort pourcentage de cycle à sept chaînons. Toutefois, des phénomènes de solvatation, mieux connus actuellement, pourrait dans une certaine mesure expliquer certains de ces résultats.

Il ressort de cette analyse des possibilités d'hétérocyclisation par addition nucléophile intramoléculaire que les alcools, amines et thiols acétyléniques sont effectivement susceptibles de conduire à des composés hétérocycliques en milieu basique.

L'objet essentiel de notre travail consistait à étudier les possibilités offertes par l'addition intramoléculaire des radicaux alcoxy, aminés et thiyles sur la triple liaison pour préparer des composés hétérocycliques éthyléniques. Afin de comparer ces deux voies d'hétérocyclisation aussi bien en ce qui concerne les rendements que la sélectivité et par suite les relations entre structure et réactivité, nous nous sommes placés dans la série des thiols acétyléniques, qui peuvent servir de substrats initiaux à ces deux voies d'hétérocyclisation, d'une part dans des conditions basiques (§ III-1) et d'autre part dans des conditions susceptibles de former des radicaux thiyles (§ III-2).

I-4. ADDITION RADICALAIRE SUR LES ALCYNES ET LES ALCENES

I-4.1. Aspects généraux

Dès 1922, des réactions d'addition sur les alcynes, d'hydracides halogénés ont été qualifiées d'anormales parce que l'orientation de cette addition était l'inverse de celle observée habituellement. Ces réactions anormales se faisaient sous l'action de "rayonnements actiniques"(39).

Un mécanisme impliquant des radicaux libres dans ces réactions et permettant en particulier de rendre compte de l'orientation de l'addition sur les doubles liaisons, a été proposé en 1937 simultanément par KHARASCH(40) aux Etats Unis, et HEY et WATERS(41) en Grande Bretagne. Ce mécanisme se caractérise par une succession d'étapes radicalaires, dites "réactions en chaîne"(42), qui est désormais universellement acceptée.

En 1957 WALLING(3), puis en 1959 MAYO(43) ont fait le point sur les additions radicalaires mais ces revues concernent essentiellement les réactions d'addition sur les doubles liaisons éthyléniques.

Par la suite PRYOR(44), STIRLING(45) et SOSNOVSKI(46) dans leurs ouvrages respectifs sur la chimie des radicaux libres, n'ont fait que mentionner la possibilité d'addition radicalaire sur les composés acétyléniques.

(39) W. BAUER - U.S. Pat, 1, 414, 582 (1922) et 1,540,748(1935)
H. ROHN et M. HAAS - AG.GER.Pat, 368, 467, (1922), et 394, 194 (1924)

(40) M. KHARASCH, H. ENGELMANN et F. MAYO - J. Org. Chem., 1937, 288.

(41) D. HEY et W. WATERS - J. Org. Chem., 1937, 169.

(42) M. KHARASCH, A. READ et F. MAYO - Chem. Ind (Londres) 1938, 57, 752.

(43) F. MAYO - Vistas in Free Radicals Chemistry, Ed. par W. Waters, Pergamon Press, N.Y., 1959.

(44) W. PRYOR - Free Radicals, Mc. Graw Hill, N.Y., 1966.

(45) C. STIRLING - Radicals in Organic Chemistry, Oldbourne Press, Londres, 1965.

(46) G. SOSNOVSKI - Free radicals reactions in preparative organic chemistry, Macmillan, N.Y., 1964 .

Dans le volume 13 d'Organic Reactions, deux revues sur les réactions d'addition radicalaire formant des liaisons carbone-carbone[47] et des liaisons carbone-hétéroatome[48] font état de quelques réactions d'addition sur les triples liaisons acétyléniques sans considérer ce sujet dans son ensemble.

Si on se réfère maintenant aux ouvrages traitant plus particulièrement de la réactivité de certains types de radicaux libres, on constate qu'il existe un certain nombre de revues où l'étude de la réactivité des radicaux thiyles vis-à-vis des triples liaisons a été abordée[49]. Le comportement des radicaux aminés[50] et alcoxy[51] en présence de triple liaison a également été mentionné, mais toujours dans des revues consacrées essentiellement à la réactivité de ces radicaux vis-à-vis des alcanes et des alcènes.

La seule revue complète concernant les réactions d'addition radicalaire sur les alcynes a paru en 1969 dans Chemistry of Acetylenes[52]. Sa brièveté et son nombre comparativement peu élevé de références bibliographiques contrastent avec les autres chapitres de ce livre qui sont pour la plupart consacrés à la chimie non radicalaire des acétyléniques.

(47) C. WALLING et E. HUYSER - Org.Reactions, 1963,13,91.

(48) F. STACEY et J. HARRIS - Org. Reactions, 1963,13,150.

(49-a) A. OSWALD et K. GRIESBAUM - The chemistry of organic sulfur compounds, Ed. par M. Kharasch et C.Meyers, Pergamon Press, N.Y., 1966, Vol. 2, 246.

-b) M. KELLOG - Methods in free radical chemistry, Ed. par E. Huyser, M. Dekker, N.Y., 1969, Vol. 2.

-c) E. PRILEZHAEVA et M. SHOSTAKOVSKII - Russ.Chem.Rev., 1963, 32, 399.

(50) P. KOVACIC, M. LOWERY, K. Field - Chem. Rev., 1970, 70(6), 639.

(51) C. WALLING - Bull. Soc. Chim., 1968, 1609.

(52) M. JULIA - Chemistry of Acetylenes, Ed. par H. Viehe, M. Dekker, N.Y., 1969, p. 335 à 354.

Plusieurs raisons peuvent expliquer, semble-t-il, ce relatif manque d'intérêt des chercheurs pour la chimie radicalaire des alcynes.

La raison principale est peut-être liée au fait que la chimie radicalaire s'est développée en même temps que la pétrochimie qui utilise essentiellement des alcanes et des alcènes comme substrats. Une autre raison, aussi fondamentale peut découler du fait que les réactions compétitives possibles lors de l'addition sur les alcynes sont plus nombreuses que pour les alcènes, ce qui entraîne une plus grande complexité dans l'interprétation des résultats.

Nous allons toutefois essayer d'examiner, à la lumière des caractéristiques générales des réactions radicalaires et en utilisant dans la mesure du possible les renseignements connus sur la réactivité des triples liaisons, le déroulement de la réaction d'addition des radicaux libres sur la triple liaison.

Nous serons également amené à comparer de façon assez systématique le comportement des liaisons doubles et triples, d'une part parce que le comportement des éthyléniques est beaucoup mieux connu, d'autre part parce que les produits de monoaddition sur les acétyléniques sont des composés éthyléniques qui pourront ensuite entrer en compétition.

Le mécanisme général de la réaction d'addition radicalaire sur une triple liaison peut se schématiser de la façon suivante :

- le radical devant s'additionner est obtenu par une initiation adéquate

$$X - Y \xrightarrow{\text{initiateur}} X^{\bullet}$$

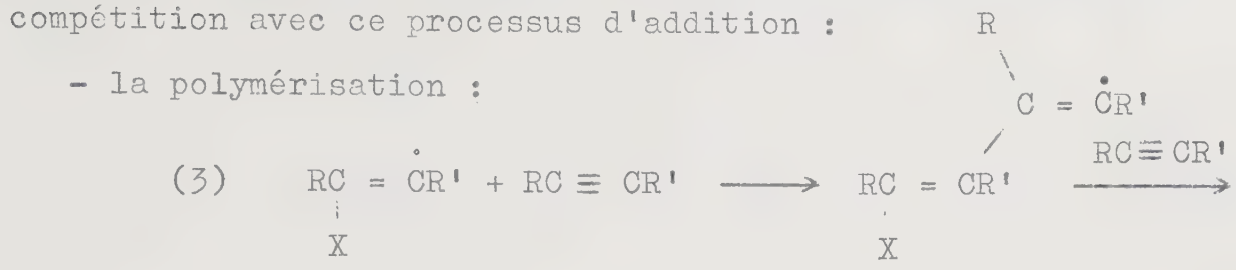
- après l'étape d'addition, il y a propagation en chaîne ou transfert :

$$(1) \quad X^{\bullet} + RC \equiv CR' \longrightarrow RC(X) = \dot{C}R'$$

$$(2) \quad RC(X) = \dot{C}R' + XY \longrightarrow RC(X) = CR'(Y) + X^{\bullet}$$

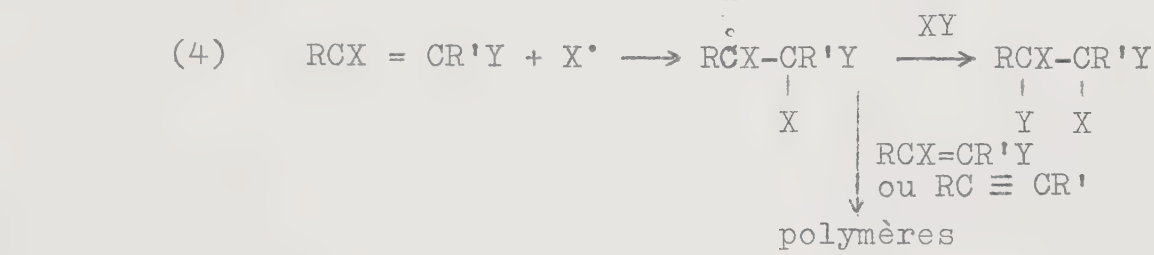
Plusieurs réactions peuvent intervenir et entrer en compétition avec ce processus d'addition :

- la polymérisation :



(3) $RC(X) = \dot{C}R' + RC \equiv CR' \longrightarrow RC(X) = CR' - C(R) = \dot{C}R' \xrightarrow{RC \equiv CR'}$

- l'addition sur la double liaison qui peut être suivie de polymérisation :



(4) $RCX = CR'Y + X^{\bullet} \longrightarrow \dot{R}CX\text{-}CR'Y \xrightarrow{XY} RCX\text{-}CR'Y$; $\dot{R}CX\text{-}CR'Y \longrightarrow$ polymères ; $\dot{R}CX\text{-}CR'Y \longrightarrow RCX{=}CR'Y$ ou $RC \equiv CR'$

- l'arrachement d'hydrogène propargylique :

(5) $RCH_2C \equiv CR' + X^{\bullet} \longrightarrow \dot{R}CHC \equiv CR' + XH$

- l'arrachement d'hydrogène allylique :

(6) $RCH_2CX = CR'Y + X^{\bullet} \longrightarrow \dot{R}CHCX = CR'Y + XH$

Nous envisagerons successivement les additions des radicaux carboné, thiyle, alcoxy et aminé en essayant de dégager pour chacun les phénomènes mis en jeu au cours de leur addition et les possibilités d'autres réactions.

I-4.2. Aspects thermodynamiques et cinétiques - Exemple du radical méthyle.

Nous avons choisi pour illustrer notre propos, parmi les radicaux carbonés, le radical méthyle parce qu'il a fait l'objet du plus grand nombre d'études quantitatives.

I-4.2.1 - Caractéristiques thermochimiques - Enthalpie

En chimie radicalaire, une première approximation facilitant souvent la compréhension ou même la prévision d'une réaction, consiste à considérer le bilan thermochimique des énergies de dissociation des liaisons qui se coupent et de celles qui se forment[3].

Ce premier bilan énergétique peut apporter, en particulier, des renseignements lorsqu'on est amené à comparer l'addition d'un même radical sur un alcyne et un alcène par exemple.

Si les bilans thermochimiques sont assimilables aux enthalpies des réactions, il n'en reste pas moins que seules les variations d'énergie libre de ces réactions sont, en principe, directement comparables ; mais dans le cas de l'addition d'un radical sur une triple ou une double liaison on peut supposer en première approximation que les variations d'entropie sont identiques. Nous essaierons de voir au paragraphe suivant dans quelle mesure cette approximation est valable.

Il faut aussi souligner que les énergies d'activation n'interviennent pas dans de tels bilans, ce qui nous amène à supposer que les réactions sont d'autant plus faciles qu'elles sont plus exothermiques. Comme les réactions exothermiques sont généralement favorisées dans un processus radicalaire en chaîne [3], une approche thermochimique peut fournir une première indication intéressante.

L'imprécision des données thermochimiques relatives aux énergies de dissociation des liaisons(note) est souvent importante : de 2 à 5 Kcal. Toutefois la comparaison des étapes

Note : L'énergie de dissociation d'une liaison A-B se réfère généralement à la réaction AB → A° + B° en phase gazeuse à 0°K où les produits A° et B° sont dans leurs états fondamentaux. A la température ambiante cette énergie ne diffère pas beaucoup.[53] WALLING[54] estime qu'il faut la majorer de 1 à 2 Kcal p. mole et de plus que la valeur en phase liquide avec des solvants non polaires ne nécessite provablement que des corrections petites bien qu'inconnues.

de l'addition radicalaire d'un composé XY sur une triple et une double liaison, semblable à celle qu'établit JULIA[52], peut être sommairement effectuée.

La première étape d'addition :

$$X^{\bullet} + HC \equiv CH \longrightarrow X\text{-}\dot{C}H\text{-}CH + \Delta H^{a}_{C\equiv C}$$

peut être comparée à :

$$X^{\bullet} + H_2C = CH_2 \longrightarrow X\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H_2 + \Delta H^{a}_{C=C}$$

$\Delta H^{a}_{C\equiv C}$ et $\Delta H^{a}_{C=C}$ étant les enthalpies correspondant respectivement à chacune de ces additions.

Puisque les énergies de dissociation $DH^{\circ}_{(X\text{-}\dot{C}H\text{-}CH)}$ et $DH^{\circ}_{(X\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H_2)}$ des liaisons C-X dans les radicaux X-$\dot{C}$H-CH et X-CH_2-$\dot{C}H_2$ respectivement, représentent les énergies qu'il faut fournir pour obtenir les états dissociés, on a[55] :

$$X\text{-}\dot{C}H\text{-}CH + DH^{\circ}_{(X\text{-}\dot{C}H\text{-}CH)} \longrightarrow X^{\bullet} + HC \equiv CH$$

et

$$X\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H_2 + DH^{\circ}_{(X\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H_2)} \rightarrow X^{\bullet} + H_2C = CH_2$$

Ces énergies de dissociation des liaisons C-X dans les radicaux correspondent donc aux enthalpies $\Delta H^{a}_{C\equiv C}$ et $\Delta H^{a}_{C=C}$

$$DH^{\circ}_{(X\text{-}\dot{C}H\text{-}CH)} = \Delta H^{a}_{C\equiv C} \quad \text{et} \quad DH^{\circ}_{(X\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H_2)} = \Delta H^{a}_{C=C}$$

En outre les "énergies de dissociation de la troisième liaison" de l'acétylène $H^{\pi}_{C\equiv C}$ et de la "deuxième liaison" de l'éthylène $H^{\pi}_{C=C}$ sont définies à partir des équations

(53) C. MORTIMER - Reactions Heaths and bond strenghts, Pergamon Press, N.Y., 1962, 9.

(54) Réf.(3) p. 47

(55) S. BENSON - J. Chem. Ed, 1965, 42, 502.

suivantes[55](note) :

$$H^{\pi}_{(C\equiv C)} = DH^{\circ}(H_2CCH-H) - DH^{\circ}(\dot{H}C\ CH-H)$$

$$H^{\pi}_{(C=C)} = DH^{\circ}(CH_3CH_2-H) - DH^{\circ}(\dot{C}H_2CH_2-H)$$

En prenant :

$DH^{\circ}_{(CH_2CH-H)}$ = 103 Kcal/mole $DH^{\circ}_{(\dot{H}C\ CH-H)}$ = 43 Kcal/mole

et $DH^{\circ}_{(CH_3CH_2-H)}$ = 98 Kcal/mole $DH^{\circ}_{(\dot{C}H_2CH_2-H)}$ = 39 Kcal/mole

on obtient :

$H^{\pi}_{(C\equiv C)}$ = 60 Kcal/mole et $H^{\pi}_{(C=C)}$ = 59 Kcal/mole

Ces énergies de dissociation sont celles proposées par BENSON[55].

Avec les valeurs de MORTIMER[53], on obtient respectivement 62 et 58 Kacl/mole avec celles de KERR[56], 62 et 59 Kcal/mole.

Note[55] : Si on considère les liaisons C-H, par exemple, on trouve que, dans les alcanes, $DH^{\circ}_{(RCH_2-H)}$ = 98 ± 1 Kcal/mole est indépendante de la nature de R, c'est-à-dire que R soit ramifié ou non (R ≠ H). Cependant, si R possède un radical libre en position α, la valeur DH° est alors diminuée d'environ 60 Kcal, par exemple lorsque l'on compare $DH^{\circ}_{(\dot{C}H_2CH_2-H)}$ = 39 Kcal/mole et $DH^{\circ}_{CH_3CH_2-H)}$ = 98 Kcal/mole. L'explication classique d'un tel comportement réside dans le fait que, lorsqu'on enlève un second atome H de $C_2H_5^{\bullet}$, on forme aussi une double liaison. En fait, on peut définir utilement la valeur de cette seconde liaison ou liaison π, $H^{\pi}_{(C=C)}$, en écrivant qu'elle est égale à la différence des valeurs des énergies de dissociation de la première et de la seconde liaison :

$$H^{\pi}_{(C=C)} = DH^{\circ}(CH_3CH_2-H) - DH^{\circ}(\dot{C}H_2CH_2-H)$$

(56) J. KERR - Chem. Rev., 1966, 66, 465.

Si nous considérons maintenant le cas de l'addition d'un radical X°, on peut écrire de la même façon, d'après la définition des énergies $H_{(C\ C)}$ et $H_{(C=C)}$:

$$H^{\pi}_{(C\equiv C)} = DH^{\circ}(CH_2CH\text{-}X) - DH^{\circ}(\dot{C}HCH\text{-}X)$$

et

$$H^{\pi}_{(C=C)} = DH^{\circ}(CH_3CH\text{-}X) - DH^{\circ}(\dot{C}H_2CH_2\text{-}X)$$

D'où on tire, en remplaçant $DH^{\circ}(\dot{C}HCH\text{-}X)$ par $(-\Delta H^{a}_{(C\equiv C)})$ et $DH^{\circ}(\dot{C}H_2CH_2\text{-}X)$ par $(-\Delta H^{a}_{C=C})$

$$\Delta H^{a}(C\equiv C) = H^{\pi}_{C\equiv C} - DH^{\circ}(CH_2CH\text{-}X)$$

et

$$\Delta H^{a}(C=C) = H^{\pi}_{C=C} - DH^{\circ}(CH_3CH_2\text{-}X)$$

Il peut paraître surprenant que, dans le calcul des enthalpies des étapes d'addition de X° sur $HC\equiv CH$ et $H_2C=CH_2$, les valeurs des énergies de dissociation des liaisons C-X soient considérées dans les composés $\underline{CH_2}=CH\text{-}X$ et $\underline{CH_3}CH_2\text{-}X$ respectivement. Ceci découle du fait que les énergies $H^{\pi}_{(C\equiv C)}$ et $H^{\pi}_{(C=C)}$ sont établies en admettant que $DH^{\circ}_{(RCH\ CH\text{-}X)}$ et $DH^{\circ}_{(RCH_2CH_2\text{-}X)}$ sont invariables quelque soit le groupement alkyle R (voir note précédente). Il semble à priori que même dans les cas où R est un groupement vinyle ou phényle cette hypothèse soit encore valable. Les valeurs se réfèrent au cas où R=H pour lequel il existe le plus de données thermochimiques.

Si X° est un radical méthyle, on a d'après BENSON[55]

$DH^{\circ}(CH_2CH\text{-}CH_3) = 92$ Kcal/mole et $DH^{\circ}(CH_3CH_2\text{-}CH_3) = 85$ Kcal/mole

d'où

$$\Delta H^{a}(C\equiv C), CH_3^{\cdot} = -32 \text{ Kcal/mole}$$

et

$$\Delta H^{a}(C=C), CH_3^{\cdot} = -26 \text{ Kcal/mole}$$

Ces valeurs sont en bon accord avec celles estimées

par TROTMAN-DICKENSON[57], -30 Kcal/mole pour $\Delta H^a_{(C\equiv C),CH_3^\bullet}$, et par KERR[56], -26 Kcal/mole pour $\Delta H^a_{(C=C),CH_3^\bullet}$.

Les additions du radical méthyle sur l'acétylène et sur l'éthylène sont donc, toutes deux, très exothermiques. La différence $\Delta H^a_{C\equiv C} - \Delta H^a_{C=C}$ n'est que de -6 Kcal/mole. L'addition du radical méthyle sur l'acétylène serait donc légèrement favorisée.

De même on peut comparer les étapes de transfert des processus d'addition

$$X\text{-}CH=\dot{C}H + X\text{-}Y \longrightarrow X\text{-}CH=CH^\bullet - Y + X^\bullet + \Delta H^t_{C\equiv C}$$

et

$$X\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H_2 + X\text{-}Y \longrightarrow X\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Y + X^\bullet + \Delta H^t_{C=C}$$

$\Delta H^t_{C\equiv C}$ et $\Delta H^t_{C=C}$ étant les enthalpie s correspondant respectivement à chacun de ces transferts.

On a : $$\Delta H^t_{(C\equiv C)} = DH^\circ_{X-Y} - DH^\circ_{(XCH\ CH-Y)}$$

et $$\Delta H^t_{(C=C)} = DH^\circ_{X-Y} - DH^\circ_{(XCH_2CH_2-Y)}$$

d'où

$$\Delta H^t_{(C\equiv C)} - \Delta H^t_{(C=C)} = DH^\circ_{(XCH_2CH_2-Y)} - DH^\circ_{(XCHCH-Y)}$$

Dans le cas où l'addition du radical méthyle serait suivie d'un transfert d'hydrogène, on aurait :

$$\Delta H^t_{(C\equiv C)} - \Delta H^t_{(C=C)} = DH^\circ_{(CH_3CH_2CH_2-H)} - DH^\circ_{(CH_3CHCH-H)}$$

soit d'après les valeurs proposées par BENSON[55]

$DH^\circ_{(CH_3CH_2CH_2-H)}$ = 98 Kcal/mole et $DH^\circ_{(H_2CCH-H)} = DH^\circ_{(CH_3CHCH-H)}$ = 103 Kcal/mole

$$\Delta H^t_{C\equiv C} - \Delta H^t_{C=C} = -5 \text{Kcal/mole}$$

(57) J. DOMINGUEZ et A. TROTMAN-DICKENSON - J. Chem. Soc., 1962, 940.

La seconde étape du processus d'addition, celle du transfert d'un hydrogène par exemple favoriserait aussi légèrement l'addition sur la triple liaison. La différence avec la double liaison n'est cependant pas très grande.

Il est plus difficile d'aborder le cas des processus d'addition sur les triples et sur les doubles liaisons substituées car les données thermochimiques font alors défaut. En première approximation, en particulier lorsque ces substituants sont des groupements alkyle ou phényle, on peut considérer que la différence des enthalpies d'addition ($\triangle H^a(C\equiv C) - \triangle H^a(C=C)$) et celle des enthalpies de transfert ($\triangle H^t(C\equiv C) - \triangle H^t(C=C)$) restent semblables. De plus l'importance de l'imprécision résultant de l'estimation des données thermochimiques ne permet aussi qu'une approche limitée.

Du point de vue thermodynamique, les bilans énergétiques que nous venons de calculer ne reflet ent que les enthalpies des réactions. Il faudrait en fait comparer les variations d'énergie libre et par conséquent les variations d'entropie entre les additions sur la triple et sur la double liaison. Mais qu'elles sont ces variations d'entropie ?

I-4.2.2. Entropie et énergie libre

Devant la quasi impossibilité de trouver des études de ces variations d'entropie dans le cas d'addition radicalaire, il est difficile de proposer des valeurs sûres ou même vraisemblables. Les entropies de self polymérisation des oléfines[58] comprises entre -25 et -30 u.e. (cal/deg.mole) n'indiquent qu'un ordre de grandeur. Elles correspondent à la réaction équilibrée :

$$\sim\sim M_n^{\bullet} + M \rightleftharpoons \sim\sim M_{n+1}^{\bullet}$$

radical polymère — oléfine monomère

(58) E. HUYSER - Free Radicals in chain reactions, J. Wiley N.Y., 1970, p. 362

Nous avons voulu calculer à titre de curiosité les valeurs des énergies libres des réactions d'addition d'un radical X$^{\bullet}$ sur une triple et sur une double liaison en utilisant les valeurs thermochimiques de la littérature et une série de valeurs "raisonnables" de ΔS.

Considérons le cas de l'addition du radical méthyle. Les valeurs de ΔG en fonction de la température et des valeurs de ΔS choisies sont calculées en faisant : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (tableau n° I)

TABLEAU N° I

ENERGIES LIBRES ESTIMEES DE L'ADDITION D'UN RADICAL METHYLE SUR L'ACETYLENE ET L'ETHYLENE (en Kcal/mole).

$HC \equiv CH + CH_3^{\bullet} \longrightarrow CH_3-CH = \dot{C}H$ (ΔH^a = -32 Kcal/mole)(*)

T°C	-60°C	0°C	60°C
ΔS en u.e.		ΔG	
-10	-30,9	-29,3	-28,7
-20	-27,8	-26,5	-25,3
-30	-25,6	-23,8	-22,0
-40	-23,5	-21,1	-18,7

$H_2C = CH_2 + CH_3^{\bullet} \longrightarrow CH_3-CH_2-\dot{C}H_2$ (ΔH^a = -26 Kcal/mole)(*)

T°C	-60°C	0°C	60°C
ΔS en u.e.		ΔG	
-10	-23,9	-23,3	-22,7
-20	-21,7	-20,5	-19,3
-30	-19,6	-17,8	-16,0
-40	-17,7	-15,1	-12,7

(*) ΔH est très peu influencée par des variations de température de cet ordre.

Un coup d'œil rapide sur ce tableau montre qu'à 60°C une variation d'entropie de -30 u.e. entraîne une diminution de 10 Kcal/mole. La variation d'énergie libre (ΔG^a) est donc moins importante que la variation d'enthalpie (ΔH^a). Cette pre-

mière observation montre le degré des approximations que l'on est obligé de faire lors d'une approche thermochimique.

En outre, si nous supposons arbitrairement que $\Delta S^a_{(C\equiv C)}$ et $\Delta S^a_{(C=C)}$ sont comprises respectivement entre -30 et -40 u.e., et entre -20 et -30 u.e., nous obtenons à 60°C :

$$-22,0 < \Delta G^a_{C\equiv C} < -18,7$$

et $$-19,3 < \Delta G^a_{C=C} < -16,0$$

Nous voyons par cet exemple que $\Delta G^a_{C\equiv C}$ et $\Delta G^a_{C=C}$ peuvent être du même ordre de grandeur. On peut même avoir aussi $|\Delta G^a_{(C\equiv C)}| < |\Delta G^a_{(C=C)}|$ alors que $|\Delta H^a_{(C\equiv C)}| > |\Delta H^a_{(C=C)}|$

Cette analyse sommaire montre les limites des bilans thermochimiques des réactions. Ils ne pourront donner de renseignements utiles que dans la mesure où les réactions comparées ont des variations d'entropie voisines. Réciproquement, il est hazardeux de comparer thermochimiquement des réactions différentes comme par exemple les réactions d'addition et d'arrachement d'hydrogène par un radical, ou les réactions de transfert et de β scission.

En conclusion, la différence des bilans thermochimiques que nous venons de considérer entre la triple et la double liaison, ne permet pas d'affirmer avec certitude dans quel cas l'addition d'un radical est la plus facile. Nous reprendrons toutefois avec les radicaux thiyles et alcoxy cette approche thermochimique car la comparaison de différents radicaux, de ce point de vue, reste tout de même intéressante.

Le processus de l'addition d'un composé XY doit être aussi envisagé sous l'aspect cinétique. Cette nouvelle approche qui permet de suivre le processus de l'addition tout au long de son cheminement est plus enrichissante.

Dans les paragraphes qui vont suivre, nous allons essayer de situer, le plus rigoureusement possible, dans un contexte cinétique d'une part les réactions d'addition des radicaux sur la triple et la double liaison et d'autre part

de poser le problème de l'orientation de ces additions. Les rappels de quelques notions et relations thermodynamiques nous permettront d'aborder par la suite plus facilement les caractéristiques générales des réactions intramoléculaires (§ I-5.1.).

I-4.2.3. Energie d'activation - Constante de vitesse

D'après la théorie de l'état de transition, l'énergie libre d'activation $\Delta G^{\neq}$, représente l'énergie minimale qu'il faut fournir aux réactifs pour qu'ils forment un complexe activé, appelé aussi état de transition, à partir duquel ils peuvent donner les produits de la réaction. Cette énergie est généralement déterminée à partir de l'étude cinétique de la réaction. En effet, la constante de vitesse (k) est fonction de deux paramètres extra-thermodynamiques : l'enthalpie d'activation $\Delta H^{\neq}$ et l'entropie d'activation $\Delta S^{\neq}$.

$$k = r \frac{KT}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}} \qquad \Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq}$$

$$k = r \frac{KT}{h} e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}} e^{-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}}$$

r, appelé coefficient de transmission, est considéré ordinairement comme voisin de l'unité[59] d'où :

$$k = \frac{KT}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}}$$

$\frac{KT}{h}$ est la constante universelle de vitesse issue de la mécanique statistique (K = constante de BOLTZMANN, T : température absolue et h : constante de PLANCK). A 25°C $\frac{KT}{h} = 6.10^{12}\ s^{-1}$.

Les constantes de vitesse sont parfois exprimées en fonction de l'énergie d'activation d'ARRHENIUS (E_a) :

$$k = A\, e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

(59) A. FROST et R. PEARSON - Kinetics and Mecanisms, J. Wiley, N.Y., 1961, p. 97.

A est le facteur de fréquence, dépendant de la température.

D'après la théorie des collisions, on a :

$$k = p\ Z\ e^{-\frac{E_o}{RT}}$$

Z est le nombre de collisions par unité de temps, p : la probabilité des collisions et E_o l'énergie d'activation.

Une comparaison détaillée de chacune de ces trois théories étant hors de notre propos, nous nous contenterons de relever les correspondances qui nous intéressent entre chacune d'entre elles[59].

En phase gazeuse on a : $\Delta H^{\neq} = E_a - nRT$, en solution (n étant la moléculairité ou l'ordre de la réaction) $\Delta H^{\neq} = E_a - RT$ et $A = (r \frac{KTm}{h})\ e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}}$ (60)

(Tm étant la température absolue moyenne dans le domaine où sont mesurées les constantes de vitesse).

D'une manière plus générale $\Delta H^{\neq} < E_a < E_o$

Dans le cas d'une réaction bimoléculaire, $\Delta H^{\neq}$ est peu différent de E_o, d'où : $p\ Z \simeq \frac{KT}{h}\ e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}}$

En considérant les ordres de grandeurs respectifs de Z et $\frac{KT}{h}$ on peut écrire plus précisement : $p \simeq e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}}$

Ces théories cinétiques ont été élaborées pour des réactions en phase gazeuse ; le problème de leurs applications à des réactions en solution se pose. La réponse à cette question se base sur le fait que lorsqu'une réaction a le même mécanisme en solution et en phase gazeuse, leurs cinétiques ne sont pas changées d'une manière appréciable. Pour une réaction unimoléculaire, par exemple, s'il n'y a pas de grande variation de polarité dans son déroulement on peut s'attendre à ce

(60) H. FREY et R. WALSH - Chem. Rev., 1969, 103.

que le rapport des constantes de vitesse en solution (k_s) et en phase gazeuse (k_g) soit approximativement égal à l'unité. C'est le cas, semble-t-il, de la plupart des réactions radicalaires unimoléculaires.

Toutefois, le solvant peut intervenir dans certains cas soit enréagissant avec les radicaux, soit par un effet de "cage". Il modifie alors considérablement la probabilité des collisions efficaces. Si la réaction se fait à chaque collision la vitesse de diffusion contrôle la vitesse de la réaction. Les constantes de vitesse pour des réactions du premier et du deuxième ordre sont alors plus grandes que 10^5 s^{-1} et que 10^{11} $mole^{-1}$ s^{-1} respectivement(61).

Par ailleurs la molécule solvatée a son entropie réduite par rapport à la molécule isolée, mais il est difficile de chiffrer cet effet dans le cas des additions radicalaires.

Toutes ces observations glanées dans "Kinetics and Mecanisms" de FROST et PEARSON(59) reflètent la complexité du parallèle entre l'état gazeux et l'état liquide.

Quelles sont les caractéristiques cinétiques communes des réactions radicalaires ?

Leurs vitesses sont généralement très rapides par rapport aux réactions ioniques normales.

Le coefficient Z de la théorie des collisions est compris entre 10^{10} et 10^{12} pour une dissociation unimoléculaire et pour les autres réactions radicalaires entre 10^6 et 10^9 ; en effet, leur entropie d'activation se situent la plupart du temps entre-20 et -34 u.e.

D'après WALLING(3), leur énergie d'activation reste inférieure à 15 Kcal/mole lorsqu'il y a mécanisme en chaîne. Cette estimation est corroborée par les données expérimentales en

(61) Réf. (59) p. 282.

particulier pour les additions des radicaux sur les triples et les doubles liaisons.

Il faut rappeler en outre que l'imprécision sur l'énergie d'activation reste souvent supérieure à 1,5 Kcal/mole du fait des mesures expérimentales[62].

I-4.2.4. Approximation de l'état stationnaire

La cinétique d'un mécanisme en chaîne complexe peut être appréhendée mathématiquement en faisant quelques hypothèses simplificatrices. Une hypothèse d'une valeur particulière, spécialement pour les additions intermoléculaires de radicaux et les polymérisations, réside dans l'approximation dite de "l'état stationnaire". Il est postulé que la concentration de certains intermédiaires peut être considérée comme constante pendant presque toute la durée de la réaction. Cette approximation est surtout valable quand ces intermédiaires sont très réactifs et de ce fait présents en très faible concentration. Mais cette approximation reste bonne si la concentration de l'intermédiaire est tout de même faible quoique n'étant pas toujours rigoureusement constante. C'est le cas en particulier des intermédiaires résultant de l'addition d'un radical sur une triple ou une double liaison lorsque la dilution est suffisante ; d'où on peut écrire :

$$\frac{d\,(R\dot{C}\text{-}\overset{X}{\overset{|}{C}}R')}{dt} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{d\,(R\overset{X}{\overset{|}{C}}H\text{-}\dot{C}HR')}{dt} = 0$$

I-4.2.5. Processus intime de l'addition - Etat de transition

Le schéma de l'addition d'un composé XY sur un substrat A de formule générale RC = CR' ou RCH = CHR' a déjà été

(62) L. SCHALEGER et F. LONG - Adv. Phys. Org. Chem.1963,1,7

sommairement présenté au paragraphe (I-4.1). Le processus d'évolution des structures électroniques au cours de l'addition d'un radical sur une double liaison a été très clairement présenté par TORDO[63] Nous nous contenterons de reproduire un résumé de cette présentation et nous supposerons que cette approche avec les modifications nécessaires est aussi valable pour les triples liaisons.

Après avoir souligné que ce processus était encore mal connu, TORDO ajoute :

" on peut envisager pour l'état de transition de ces réactions " deux structures limites, un état de transition σ ou un état " de transition π. Dans un état de transition π, aucune réhy- " bridation des carbone de la double liaison n'a eu lieu. La " liaison du type π est due à la pertubation mutuelle des champs " de dispersion des réactifs et éventuellement à des forces de " contact résultant d'un teansfert de charge. Dans un état de " transition σ, une liaison covalente bien définie se développe " entre le radical et le substrat. La structure de ce complexe " σ ressemble à celle du produit final, les carbone de la dou- " ble liaison étant plus ou moins réhybridés".

Si nous associons le postulat d'HAMMOND[64] à cette conception du processus, dans le cas d'une addition très exothermique, l'état de transition qui ressemble d'après HAMMOND aux produits initiaux, aura une structure π ; par contre lorsque l'addition sera peu exothermique ou thermoneutre (cas des réactions réversibles en général) la structure du complexe activé tendra de plus en plus vers la forme σ. L'exemple de l'addition très exothermique du radical méthyle sur les doubles liaisons, qui donne un complexe π[65] vient à l'appui de cette hypothèse.

Avec le triple liaison, la réaction d'addition est, en général, légèrement plus exothermique, donc l'état de transi-

(63) P. TORDO - Thèse d'Etat, Marseille, 1971 p. 199
(64) G. HAMMOND - J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 334.
(65) A. STEFANI et M. SZWARC - J. Am. Chem. Soc.,1962,84,3661.

tion devrait avoir un caractère π légèrement plus marqué que pour la double liaison. Dans le cas d'un radical méthyle, l'énergie d'activation nécessaire pour qu'il s'additionne sur la triple liaison est l'énergie qu'il faut fournir au système pour atteindre l'état de transition .

I-4.2.6. Orientation de l'addition

L'addition intermoléculaire d'un radical sur une double ou une triple liaison, d'après la règle de FARMER(66) se fait sur le carbone de la liaison insaturée qui porte le plus d'hydrogène ; cette orientation est appelée "Kharasch" "anormale" ou "anti Mark ovnikoff". Cetre règle empirique cependant ne nous dit pas pourquoi les additions radicalaires s'orientent ainsi.

Trois explications, mentionnées dès 1954 par CADOGAN et HEY(67) sont proposées.

La première suggérée par WATERS(68) avance qu'un radical électrophile attaque le carbone qui a la plus forte densité électronique. Cette explication de nature polaire n'englobe pas tous les radicaux et a été critiquée par BARTON(69). Elle est toutefois suffisante dans de nombreux cas d'addition(70).

Les deux autres ont été proposées par MAYO et WALLING(71) à plusieurs années d'intervalle : l'une en 1940

(66) A. FARMER - J. Soc. Chem. Ind., 1947, 66, 87.
(67) J. CADOGAN et D. HEY - Quat. Rev., 1954, 8, 308.
(68) W. WATERS - Chemistry of Free Radicals, Oxford Univ. Press, 1946, p. 182.
(69) D. BARTON - Nature, 1948, 162, 182.
(70) A. JENKINS - Adv. Free Rad. Chem., 1967, 2, 139.
(71) F. MAYO et C. WALLING - Chem. Rev., 1940, , 373 et 1950, 261.

attribuant l'orientation de l'attaque du radical à des facteurs d'approche stérique, l'autre en 1950 à la stabilité relative des deux radicaux susceptibles de se former.

Ces deux dernières explications sont les plus souvent reprises dans les revues récentes de chimie radicalaire[72]. La première correspond essentiellement à un contrôle cinétique de l'addition, la seconde à un contrôle thermodynamique. Dans certains cas ces deux facteurs vont de pair ou bien dans des cas extrêmes l'un l'emporte sur l'autre.

I-4.2.7. Schéma cinétique formel. Equations cinétiques

A priori, le radical X° issu de XY a la possibilité de s'additionner sur l'un ou l'autre des deux carbone de la liaison insaturée pour donner respectivement les radicaux $A_1^\bullet$ et $A_2^\bullet$ à partir d'un alcyne ou d'une oléfine A. Cette façon de raisonner permet de poser le problème de l'orientation KHARASH ou anti KHARASH que l'on retrouve dans les cyclisations.

La reformation de A et X° à partir de $A_1^\bullet$ et $A_2^\bullet$ doit être aussi envisagée. Cette réaction inverse de la réaction d'addition du radical est l'homologue de la réaction bien connue de β scission observée par exemple à partir de radicaux alcoxy et parfois à partir des radicaux carbonés. L'importance de cette réaction inverse dépend de la valeur de son énergie d'activation comparée à la fois à celle de la réaction d'addition et à celle de la réaction de transfert qui lui succède. Toutefois, des estimations cohérantes de ces deux phénomènes permettent de simplifier, dans certains cas limites, la complexité qu'introduit la réversibilité de l'étape d'addition dans le schéma cinétique formel.

(72-a) J. CADOGAN et I. SADLER - J. Chem. Soc(B), 1966, 1191.
-b) C. RÜCHARDT - Angew Chem. Internat. Edit.,1970,9(11)839
-c) N. ISENBERG et M. GRDINIC -J. Chem. Ed., 1969,46(9) 603.

L'initiation ou la formation du radical X• ne figure pas dans le schéma formel parce qu'il est généralement admis qu'elle n'intervient pas dans l'orientation de l'addition proprement dite.

Dans le cas d'une initiation photochimique, la vitesse d'initiation est déterminée par la concentration du composé XY photolysé, par son aptitude à absorber la lumière et par l'intensité de la lumière incidente[58].

L'hypothèse d'une initiation concertée avec l'addition, par l'intermédiaire par exemple d'une interaction entre le composé XY et la triple ou la double liaison, peut être postuler si la réaction en chaîne est très rapide et démarre sans initiateur. C'est le cas, semble-t-il de la réaction de l'hypochlorite de tertiobutyl avec le butyne-2, qui en l'absence de solvant, va jusqu'à l'explosion[51]. Mais une telle initiation est exceptionnelle.

Nous considérons que l'étape de transfert n'est pas réversible. Cette hypothèse semble très souvent vérifiée dans les processus d'addition de radicaux libres en particulier sur les triples liaisons acétyléniques.

Le problème ainsi posé, il en découle le schéma formel suivant :

$$X^{\bullet} + A \underset{k_{a_{-1}}}{\overset{k_{a_1}}{\rightleftharpoons}} A_1^{\bullet} \xrightarrow[XY]{k_{t_1}^{Y}} A_1Y + X^{\bullet}$$

$$X^{\bullet} + A \underset{k_{a_{-2}}}{\overset{k_{a_2}}{\rightleftharpoons}} A_2^{\bullet} \xrightarrow[XY]{k_{t_2}^{Y}} A_2Y + X^{\bullet}$$

Les vitesses de formation de A_1Y et A_2Y, produits finaux de l'addition, sont respectivement égales a :

$$(1) \quad \frac{d\,(A_1Y)}{dt} = k_{t_1}^{Y}\,(XY)\,(A_1^{\bullet})$$

$$(2) \quad \frac{d\,(A_2Y)}{dt} = k_{t_2}^{Y}\,(XY)\,(A_2^{\bullet})$$

de même les vitesses de disparition des radicaux $A_1^\bullet$ et $A_2^\bullet$ peuvent s'écrire :

$$(3) \quad -\frac{d(A_1^\bullet)}{dt} = k_{t_1}^{Y} (XY) (A_1^\bullet) + k_{a-1} (A_1^\bullet) - k_{a_1} (X^\bullet) (A)$$

$$(4) \quad -\frac{d(A_2)}{dt} = k_{t_2}^{Y} (XY) (A_2^\bullet) + k_{a-2} (A_2^\bullet) - k_{a_2} (X^\bullet) (A)$$

L'hypothèse de l'état stationnaire s'applique aux radicaux $A_1^\bullet$ et $A_2^\bullet$ dont les concentrations restent toujours faibles, d'où :

$$(5) \quad \frac{d(A_1^\bullet)}{dt} = 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{d(A_2^\bullet)}{dt} = 0$$

Cette hypothèse simplificative permet de calculer les concentrations $(A_1^\bullet)$ et $(A_2^\bullet)$ des relations (3) et (4), en les portant dans (1) et (2) il vient :

$$\frac{d(A_1Y)}{dt} = \frac{k_{a_1} k_{t_1}^{Y} (XY) (A) (X^\bullet)}{k_{t_1}^{Y} (XY) + k_{a-1}}$$

$$\frac{d(A_2Y)}{dt} = \frac{k_{a_2} k_{t_2}^{Y} (XY) (A) (X^\bullet)}{k_{t_2}^{Y} (XY) + k_{a-2}}$$

Le rapport $\bar{P} = \int_{t=o}^{t=f} \frac{d(A_1Y)}{d(A_2Y)}$ reflète la réactivité relative de chaque carbone et de ce fait l'orientation de l'attaque radicalaire

$$(7) \quad \frac{d(A_1Y)}{d(A_2Y)} = \frac{k_{a_1} k_{t_1}^{Y} (k_{t_2}^{Y} (XY) + k_{a-2})}{k_{a_2} k_{t_2}^{Y} (k_{t_1}^{Y} (XY) + k_{a-1})}$$

d'où, si au départ (t=o) la concentration en A_1Y et A_2Y est nulle :

$$\bar{P} = \frac{(A_1Y)_f}{(A_2Y)_f} \qquad (7)$$

Remarques :

a) cette relation est analogue à celle concernant la réactivité relative de deux substrats A et B ; mais dans ce cas la relation peut s'établir à partir de la disparition des substrats de départ A et B, le schéma général étant :

$$X^\bullet + A \underset{k_{-a}}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} A^\bullet \xrightarrow[XY]{k_{t_a}^Y} AY + X^\bullet$$

$$X^\bullet + B \underset{k_{-b}}{\overset{k_b}{\rightleftharpoons}} B^\bullet \xrightarrow[XY]{k_{t_b}^Y} BY + X^\bullet$$

d'où (7bis) $$\bar{P} = \frac{\log (A_o/A_f)}{\log (B_o/B_f)} = \frac{k_a k_{t_a}^Y}{k_b k_{t_b}^Y} \frac{(k_{t_b}^Y (XY) + k_{-b})}{(k_{t_a}^Y (XY) + k_{-a})}$$

b) la relation (7) s'applique également au cas où sur un même substrat A peut se produire deux réactions : une addition et un arrachement d'hydrogène par exemple. Dans cette éventualité, la seconde réaction n'est pas réversible. On a alors :

$$X^\bullet + A \underset{k_{a-1}}{\overset{k_{a_1}}{\rightleftharpoons}} A_1^\bullet \xrightarrow[XY]{k_{t_1}^Y} A_1Y + X^\bullet$$

$$X^\bullet + A \xrightarrow{k_{a_2}} A_2^\bullet \xrightarrow[XY]{k_{t_2}^Y} A_2Y + X^\bullet$$

$$\bar{P} = \frac{(A_1Y)_f}{(A_2Y)_f} = \frac{k_{a_1}}{k_{a_2}} \frac{k_{t_1}^Y (XY)}{(k_{t_1}^Y (XY) + k_{a-1})}$$

I-4.2.8. Simplifications du schéma réactionnel - Expressions énergétiques - Réversibilité.

L'équation (7) pour être plus facile à utiliser doit encore être simplifiée mathématiquement. Ces simplifications mathématiques correspondent à des simplifications du schéma réactionnel. Elles permettent de mieux approcher le phénomène de réversibilité et d'estimer dans quel domaine énergétique il est probable. Ces simplifications portent sur les valeurs de la somme entre parenthèses $k_t^Y(XY)$ et k_{-a}

a) Cas où $k_{t_1}^Y(XY) \gg k_{a-1}$ et $k_{t_2}^Y(XY) \gg k_{a-2}$

Le transfert de Y est beaucoup plus rapide que l'inverse de l'addition. L'étape d'addition peut alors être considérée comme irréversible :

$$A + X^\cdot \xrightarrow{k_{a_1}} A_1 \xrightarrow[XY]{k_{t_1}^Y} A_1Y + X^\cdot$$

$$A + X^\cdot \xrightarrow{k_{a_2}} A_2 \xrightarrow[XY]{k_{t_2}^Y} A_2Y + X^\cdot$$

L'équation (7) devient alors : (8) $\bar{P} = \dfrac{(A_1Y)_f}{(A_2Y)_f} = \dfrac{k_{a_1}}{k_{a_2}}$

Si on écrit les constantes de vitesse en fonction des paramètres extrathermodynamiques on obtient :

$$(9)\quad \log \bar{P} = \frac{\Delta G^{\neq}_{a_2} - \Delta G^{\neq}_{a_1}}{RT} = \frac{\Delta S^{\neq}_{a_1} - \Delta S^{\neq}_{a_2}}{R} + \frac{\Delta H^{\neq}_{a_2} - \Delta H^{\neq}_{a_1}}{RT}$$

avec l'énergie d'activation d'ARRHENIUS :

$$(10)\quad \log \bar{P} = \log \frac{A_1}{A_2} + \frac{E_{a_2} - E_{a_1}}{RT}$$

La pente de la droite $\log \bar{P} = f(\frac{1}{T})$ représente :

$$\frac{\Delta H^{\neq}_{a_2} - \Delta H^{\neq}_{a_1}}{R} \quad \text{ou} \quad \frac{E_{a_2} - E_{a_1}}{R}$$

Dans le cas où l'orientation de l'addition est exclusivement "KHARASCH"et si cette addition est irréversible cela signifie que $\bar{P} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ a une pente infinie. Nous nous trouvons devant une indétermination mathématique. Il faut donc envisager ce problème de l'addition univoque et irréversible d'une manière plus pragmatique pour avoir une indication énergétique. L'erreur expérimentale sur la détermination des pourcentages relatifs de $(A_1Y)_f$ et $(A_2Y)_f$ est difficilement inférieur à 1 %. C'est le seuil à partir duquel on dira que l'orientation est univoque. Donc pour une addition univoque vers A_1 nous pouvons considérer à la limite que A_1Y et A_2Y sont obtenus avec des rendements de 99 % et de 1 % respectivement, d'où $\log P = \log 99 \simeq 4{,}6$. D'après (9) nous avons alors $\Delta G^{\neq}_{a_2} - \Delta G^{\neq}_{a_1} = 4{,}6\ RT$. Puisque $R = 1{,}987$ cal. d^{-1} $mole^{-1}$, nous obtenons en fonction de la température la différence minimale des énergies libres d'activation :

T°C	-60°C	0°C	60°C
$\Delta G^{\neq}_{a_2} - \Delta G^{\neq}_{a_1}$ en Kcal/mole	2	2,5	3,1

A titre d'indication pour des rendements en A_1Y et A_2Y respectivement de 98 % et 2 % nous aurons :

T°C	-60°C	0°C	60°C
$\Delta G^{\neq}_{a_2} - \Delta G^{\neq}_{a_1}$	1,6	2,1	2,5

Lorsque $\bar{P}$ augmente, $\Delta G^{\neq}_{a_2} - \Delta G^{\neq}_{a_1}$ croit exponentiellement.

Ces valeurs se situent donc approximativement aux alentours de 2 kcal/mole la différence des énergies libres d'activation en dessus de laquelle l'attaque irréversible d'un radical sur une triple ou une double liaison sera univoque. De plus l'orientation de cette addition irréversible sera exclusivement déterminée par les vitesses relatives des étapes d'addition , les vitesses de transfert n'intervenant pas.

b) Cas où $k^{Y}_{t_1}(XY) \ll k_{a-1}$ et $k^{Y}_{t_2}(XY) \ll k_{a-2}$

Les réactions inverses de l'addition sont beaucoup plus rapides que les réactions de transfert de Y. Le schéma réactionnel reste le même mais l'équation (7) peut se simplifier en :

$$(11) \qquad \bar{P} = \frac{k_{a_1}\, k^{Y}_{t_1}\, k_{a-2}}{k_{a_2}\, k^{Y}_{t_2}\, k_{a-1}}$$

On constata que le rapport des concentrations en produits finaux est indépendant de la concentration en XY.

L'expression (11) en faisant $\log k = -\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}$ devient :

$$RT \log \bar{P} = (\Delta G^{\neq}_{a_2} - \Delta G^{\neq}_{a-2}) - (\Delta G^{\neq}_{a_1} - \Delta G^{\neq}_{a-1}) + (\Delta G^{\neq}_{t_2} - \Delta G^{\neq}_{t_1})$$

Le chemin réactionnel étant réversible, on a :

$$\Delta G_{a_1} = \Delta G^{\neq}_{a_1} - \Delta G^{\neq}_{a-1} \quad \text{et} \quad \Delta G^{\neq}_{a_2} = \Delta G^{\neq}_{a_2} - \Delta G^{\neq}_{a-2}$$

D'où on peut écrire :

$$RT \log \bar{P} = \Delta G^{\neq}_{a_2} - \Delta G^{\neq}_{a_1} + \Delta G^{\neq}_{t_2} - \Delta G^{\neq}_{t_1}$$

et

$$R \log \bar{P} = \Delta S_{a_1} - \Delta S_{a_2} + \Delta S^{\neq}_{t_1} - \Delta S^{\neq}_{t_2} + \frac{\Delta H^{\neq}_{a_2} - \Delta H^{\neq}_{a_1} + \Delta H^{\neq}_{t_2} - \Delta H^{\neq}_{t_1}}{T}$$

La pente de la droite $R \log \bar{P} = f(\frac{1}{T})$ est égale à :

$$\Delta H_{a_2} - \Delta H_{a_1} + \Delta H^{=}_{t_2} - \Delta H^{=}_{t_1}$$

Si <u>les réactions de transfert ont les mêmes énergies d'activation</u> ($\Delta G^{\neq}_{t_2} \cdot \Delta G^{\neq}_{t_1}$) cette pente correspondra à $\Delta H_{a_2} - \Delta H_{a_1}$
Le même calcul numérique que celui fait précedemment montre que

l'attaque réversible du radical X° sera univoque lorsque $/\Delta G_{a_2} - \Delta G_{a_1}/$ sera supérieur à une valeur approximative de 2 Kcal/mole. On constate que dans ce cas et seulement dans ce cas le rapport $\bar{P}$ des concentrations des produits finaux ne dépend que de $\Delta G_{a_2} - \Delta G_{a_1}$, c'est-à-dire des stabilités relatives des deux radicaux intermédiaires $A_1^\bullet$ et $A_2^\bullet$: c'est le principe de CURTIN-HAMMET[73].

Nous n'avons considéré, dans un but simplificateur que deux cas extrèmes parmi les nombreuses possibilités qui existent.

I-4.2.9 Etape d'addition du radical méthyle

D'après les expériences de SZWARC[74], l'addition du radical méthyle sur les alcynes et les alcènes n'est pas réversible. L'irreversibilité de cette addition est attribuable au fait que l'énergie d'activation de la réaction inverse est relativement élevée et de ce fait, aux températures ordinaires (200°C), elle est négligeable vis-à-vis des réactions de terminaison, de transfert ou de polymérisation[75]. En effet, pour la réaction :

$$CH_3 - CH_2\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_3^\bullet + H_2C = CH_2$$

l'énergie d'activation est de l'ordre de 20 à 25 Kcal/mole [76].

(73) E. ELIEL - Stereochemistry of carbon compounds, Mc Graw-Hill, N.Y., 1962, p. 151.

(74) M. GAZITH et M. SZWARC - J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 3339 et références citées.

pour $CH_3\ CH_2\dot{C}H_2 + H_2C = CH_2 \longrightarrow$ polymères 6,5 Kcal/mole[76-a]

et pour $CH_3CH_2CH_2^{\bullet} + R\text{-}H \longrightarrow CH_3CH_2CH_2\text{-}H + R^{\bullet}$ (10 Kcal/mole pour un des hydrogène de l'enchaînement n-propyle dans nC_3H_7CHO)[76-a]

L'irreversibilité de l'addition du radical méthyle étant bien établie, considérons le problème de l'orientation de l'attaque de ce radical sur le propylène par exemple et envisageons les différents facteurs qui régissent cette orientation (§ I-4.2.6).

$$CH_3^{\bullet} + CH_3CH = CH_2 \longrightarrow \underset{A_1^{\bullet}}{CH_3\dot{C}H - CH_2 - CH_3} \qquad \Delta G_{a_1}$$

$$CH_3^{\bullet} + CH_3CH = CH_2 \longrightarrow \underset{\substack{CH_3 \\ A_2^{\bullet}}}{CH_3CH - \dot{C}H_2} \qquad \Delta G_{a_2}$$

La différence de stabilité de ces deux radicaux possibles peut être assimilée à la différence des enthalpies :

$$\Delta H_{a_1} - \Delta H_{a_2} \simeq \Delta G_{a_1} - \Delta G_{a_2}$$

puisque la différence $\Delta S_{a_2} - \Delta S_{a_1}$ peut être considérée comme nulle étant donné que les variations des degrés de liberté de chacun des systèmes sont identiques ou très semblables.

Cette différence de stabilité $\Delta Ha_1 - \Delta Ha_2$ se chiffre alors à 3 Kcal/mole(note). Elle est donc trop faible et pas assez significative pour qu'elle soit déterminante pour expliquer l'orientation sélective observée expérimentalement (78).

D'après les définitions des "radicaux donneurs et accepteurs" d'électron(77) le radical méthyle est un radical "donneur" c'est-à-dire qu'il conduit plus facilement à un carbocation qu'à un carbanion. On peut donc penser que les effets polaires, lors de son addition sur le propylène qui est aussi un substrat donneur, seront peu importants.

Parmi les différents facteurs qui régissent l'orientation de cette addition, il ne reste donc que les effets stériques pour expliquer l'orientation univoque, observée expérimentalement(78), du radical méthyle sur le carbone le moins substitué du propylène. Cette addition étant irréversible et d'après le calcul que nous avons effectué au paragraphe I-4.2.8 (a), l'énergie libre d'activation nécessaire pour obtenir le radical $A_2^{\cdot}$, addition sur le carbone le plus substitué, est supérieur de 2 Kcal/mole approximativement à celle mise en jeu pour obtenir $A_1^{\cdot}$. Cette différence d'énergie, supérieure à 2 Kcal/mole, chiffrerait donc les effets stériques impliqués lors d'une addition éventuelle du radical méthyl sur le carbone le plus substitué du propylène par rapport à une addition sur le carbone le moins substitué.

NOTE : d'après les valeurs de KERR(56):

$$\Delta Ha_1 - \Delta Ha_2 = DH^{\circ}(CH_3\dot{C}HCH_2\text{-}CH_3) - DH^{\circ}(CH_3\underset{CH_3}{\overset{|}{C}}H\dot{C}H_2) = 27\text{-}24 = 3 \text{ Kcal/mole.}$$

(75-a) C. SIVERTZ, W. ANDREWS, W. ELSDON et K. GRAHAM - J. Polym. Sci., 1956, 18, 587

-b) M. JULIA et M. MAUMY - Bull. Soc. Chim.,1969, 2430

(76-a) J. KERR et A. TROTMAN-DICKENSON - Trans.Farad.Soc. 1959, 55, 572.

-b) S. BYWATER et E. STEACIE - J.CHEM.PHYS., 1951,19,319

(77) Ref. 58, p. 79

(78) M. SZWARC et J. BINKS - Theorical Organic Chemistry Kekule Symposium, 1958, Butterwork,S.P.,Londres, 1958.

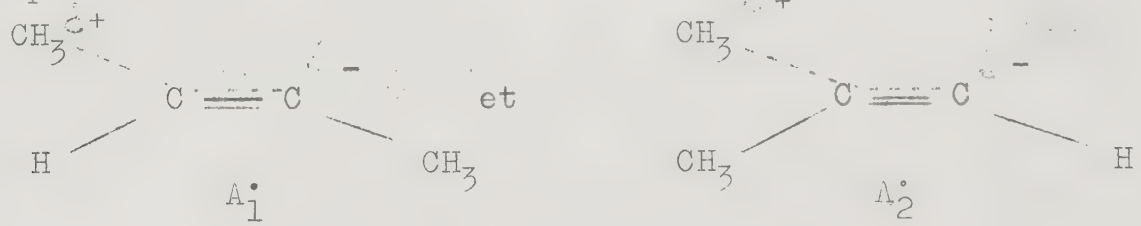
Dans le cas de l'addition du radical méthyle sur le styrène, la différence de stabilité des radicaux intermédiaires possibles : $C_6H_5\dot{C}H\ CH_2-CH_3$ et $C_6H_5CH\ \dot{C}H_2$ est à la fois importante et significative; la possibilité de conjugaison avec le cycle aromatique du premier radical carboné entraîne une stabilisation de 10 à 15 Kcal/mole (53,55,56) par rapport au second. On peut donc penser que, dans ce cas, cette stabilisation, qui va dans le même sens que les effets stériques, favorise l'addition sur le carbone le moins substitué qui est observée expérimentalement (78).

Considérons maintenant le cas de l'addition du radical méthyle sur le propyne. Il n'existe actuellement aucunes données thermochimiques qui permettent de déterminer précisément la différence de stabilité des deux radicaux susceptibles de se former : $CH_3\dot{C} = CH-CH_3$ et $CH_3C = \dot{C}H$
$A_1^{\bullet}$ CH_3 $A_2^{\bullet}$

Toutefois dans ces radicaux vinyles hybridés en sp^2 l'électron non apparié se trouvant sur une orbitale sp^2 (voir § I-4.210) il semble logique de penser que le radical carboné dans $A_1^{\bullet}$ n'est pas plus stabilisé que celui dans $A_2^{\bullet}$.

D'après les caractéristiques de la triple liaison (§-I-1), il semble que l'on puisse la classer dans les substrats accepteurs d'électron puisque le radical vinyle donnerait un carbanion plus stable que le carbocation.

On pourrait donc avoir des états de transition légèrement polaires :



On conçoit que l'état de transition conduisant à $A_2^{\bullet}$ soit plus favorisé que celui conduisant à $A_1^{\bullet}$ car la polarité serait plus importante dans le radical $A_2^{\bullet}$ où le carbone chargé négativement porte un hydrogène donc plus électron attracteur.

Toutefois, il est difficile de concevoir dans quelle mesure un tel phénomène interviendrait dans l'orientation de l'addition du radical méthyle.

Il ne resterait donc que les effets stériques pour expliquer l'orientation univoque du radical méthyle sur le carbone le moins substitué de la triple liaison du propyne[78]. Ces effets stériques seraient supérieurs à 2 Kcal/mole comme dans le cas du propylène.

Avec le phényl acétylène, on peut faire le même raisonnement que pour le styrène puisque le radical $C_6H_5\dot{C}=CHCH_3$ est linéaire, hybridé en sp(voir §I-4.2.10), l'électron non apparié se trouvant sur une orbitale π susceptible de se conjuguer avec le système aromatique. Mais, il est difficile de chiffrer l'énergie stabilisatrice d'une telle conjugaison. Nous avons vu que, thermochimiquement, il n'est pas possible de conclure si le radical méthyle s'additionnait plus facilement sur la triple liaison que sur la double liaison carbone-carbone.

Quels renseignements nouveaux apportent les données cinétiques ? SZWARC et GAZITH[74] ont déterminé les constantes de vitesse (k_2) d'addition du radical méthyle sur des alcynes ou des alcènes par rapport à celles d'arrachement d'hydrogène du radical méthyle sur le solvant (k_1).

$$CH_3^{\cdot} + \text{solvant} \xrightarrow{k_1} CH_4 + \text{"radical solvant"}$$

$$CH_3^{\cdot} + A \xrightarrow{k_2} \dot{A} - CH_3$$

Le solvant est l'isooctane, A l'alcyne ou l'alcène.

Ils trouvent, dans les mêmes conditions expérimentales :

Substrats	k_2/k_1 à 65°C	E_2-E_1 en Kcal/mole	A_2/A_1
$HC \equiv CH$	29,4	0,0	30
$CH_3C \equiv CH$	10,8	-0,4	5,0
$C_6H_5C \equiv CH$	177	-1,1	32
$H_2C = CH_2$	34,0	-0,6	13,0
$CH_3CH = CH_2$	22	-1,1	4,3
$C_6H_5CH = CH_2$	792	-3,0	9,0

E : énergie d'activation d'ARRHENIUS ;
A : facteur de fréquence.

La constante k_1 restant identique dans chacun de ces essais (Ref. n° (7)de (74)) on peut comparer par le rapport :

$$\frac{k \text{ pour l'addition sur alcène}}{k \text{ pour l'addition sur alcyne}}$$

la réactivité relative de l'alcène par rapport à l'alcyne
On obtient :

$$\frac{k_{H_2C = CH_2}}{k_{HC \equiv CH}} = 1,1 \qquad \frac{k_{CH_3CH = CH_2}}{k_{CH_3C \equiv CH}} = 4,8 \qquad \frac{k_{C_6H_5CH = CH_2}}{k_{C_6H_5C \equiv CH}} = 4,5$$

L'addition du radical méthyle, en phase liquide, se fait donc plus facilement sur la double liaison que sur la triple. Les données cinétiques en phase gazeuse[79], sont plus difficiles à interpréter car les conditions expérimentales sont rarement identiques ; elles ne permettent pas de conclure. SZWARC et CAZITH attribuent cette différence de réactivité en phase liquide à deux facteurs :

- les électrons π de la triple liaison, plus courte, intéragissent plus fortement ou sont plus liants et par conséquent une plus grande énergie d'activation est nécessaire pour le processus d'addition qui utilise un de ces électrons. Cette différence d'énergie d'activation $E^a_{c \equiv c} - E^a_{c = c}$ est comprise entre 0,5 et 2 Kcal/mole d'après les résultats ci-dessus.

(79) J. KERR et A. TROTMAN-DICKENSON - Progress in reaction kinetics, Ed par G. Porter, Pergamon Press, Londres, 1961, vol. 1, p.120.

- la symétrie cylindrique de la triple liaison conduit à une plus grande entropie d'activation que la symétrie planaire de la double liaison . C'est pourquoi on a :

$$\frac{A_{c \equiv c}}{A_{c = c}} > 1 \text{ (note)}$$

Ces auteurs ont aussi étudié le comportement des hydrogène propargyliques et alkyliques vis-à-vis du radical méthyle[74].

Prenons l'exemple du pentyne-1 et du pentène-1, on a :

$$CH_3^{\bullet} + \text{solvant (isooctane)} \xrightarrow{k_1} \text{radical solvant} + CH_4$$

$$CH_3^{\bullet} + CH_3CH_2CH_2C \equiv CH \xrightarrow{k^a_{c \equiv c}} CH_3CH_2CH_2\dot{C} = CH\text{-}CH_3$$

$$CH_3^{\bullet} + CH_3CH_2CH_2CH = CH_2 \xrightarrow{k^a_{c=c}} CH_3CH_2CH_2\dot{C}H = CH_2\text{-}CH_3$$

$$CH_3^{\bullet} + CH_3CH_2CH_2C \equiv CH \xrightarrow{k_{H\text{-}\dot{C}HC \equiv CH}} CH_3CH_2\dot{C}HC \equiv CH + CH_4$$

$$CH_3^{\bullet} + CH_3CH_2CH_2CH = CH_2 \xrightarrow{k_{H\text{-}\dot{C}HCH=CH}} CH_3CH_2\dot{C}HCH = CH + CH_4$$

A 65°C pour le pentyne-1 :

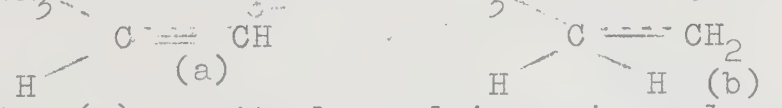
$$\frac{k^a_{c \equiv c}}{k_1} = 13{,}7 \qquad \frac{k^a_{H\text{-}\dot{C}HC \equiv CH}}{k^a_{c \equiv c}} = 0{,}6 \qquad \frac{k_{H\text{-}\dot{C}HC \equiv CH}}{k_1} = 8{,}1$$

et pour le pentène-1 :

$$\frac{k_{H\text{-}\dot{C}HCH = CH_2}}{k_1} = 4{,}1$$

Ces résultats montrent d'une part que la vitesse d'addition du radical méthyle sur la triple liaison est plus

Note : Ces deux facteurs devraient contrebalancer les effets polaires qui favoriseraient quant à eux, l'addition sur la triple liaison du fait d'un état de transition plus polaire où le radical méthyle, électron donneur est chargée positivement et le radical vinyle formé, électron accepteur, négativement.



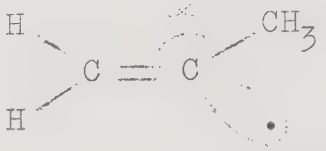
(a) (b)

L'état de transition (a) serait plus polaire puisque le carbone sp est plus électronégatif que le carbone sp_2 dans (b).

rapide que celle d'arrachement d'hydrogène propargylique et que d'autre part ce dernier s'arrache plus facilement qu'un hydrogène allylique.

I-4.2.10. Radical vinyle - Réaction de transfert d'hydrogène.

Les études de KAMPMEIER et de ses collaborateurs[80] sur les radicaux vinyle ont démontré que les radicaux vinyle et méthyl-1 vinyle étaient hybridés en sp^2, l'électron non apparié se trouvent sur un orbitale de type sp^2



L'énergie de ce radical est minimale, d'après des calculs énergétiques suivant la méthode de HÜCKEL[81], lorsque l'angle α H-C-C ou C-C-C est de l'ordre de 140 à 150°[82]. Ces résultats sont en accord avec leurs travaux expérimentaux et ceux de nombreux autres auteurs (voir Référence 3 dans (80)), en particulier avec les études de résonance paramagnétique électronique de FESSENDEN[83].

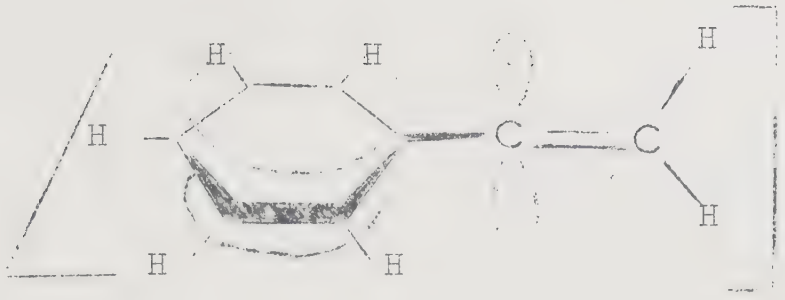
Le radical phényl-1 vinyle a, quant à lui, une structure linéaire, l'électron non apparié se trouvant sur un orbitale de type p conjuguée avec le système π aromatique.

(80) D. WEDEGAERTNER, R. KOPCHIK et J. KAMPMEIER - J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 6890 et références

(81) R. HOFFMANN - J. Chem. Phys., 1964, 39, 1397.

(82) R. HOPCHIK et J. KAMPMEIER - J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 6733.

(83) R. FESSENDEN - J. Phys. Chem., 1967, 71, 74.
R. FESSENDEN et R. SCHULER - J. Chem. Phys., 1963, 39, 2147.



La structure linéaire de ce radical, déterminée aussi par des calculs énergétiques[82] concorde avec de nombreux résultats expérimentaux (voir références 20 à 22 dans (82)). L'énergie stabilisatrice apportée par la conjugaison du radical avec le groupement phényle semble inférieure à celle relative au radical $C_6H_5\dot{C}H\ CH_2X$[84] qui est de l'ordre de 10 à 15 Kcal/mole.

La connaissance de la structure des radicaux vinyles est importante pour comprendre la réaction de transfert d'hydrogène à partir de ces radicaux. Cette réaction de transfert d'hydrogène peut-être consécutive à la réaction d'addition d'un radical X· sur une triple liaison :

addition : $X^{\cdot} + RC \equiv CH \longrightarrow R\dot{C} = CH - X$

transfert de H : $R\dot{C}=CH-X$ + solvant ou XH $\longrightarrow$ RCH=CHX + radical solvant ou $X^{\cdot}$

La vitesse de la réaction de transfert d'hydrogène a toujours été étudiée par rapport à la vitesse d'isomérisation du radical vinyle.

radical trans $\rightleftharpoons$ radical cis

Il n'existe actuellement aucune valeur de constante de vitesse pour cette réaction de transfert qui était déterminée intrinséquement. Il est toutefois admis que le radical

(84) K. DOAK - J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 4681.

vinyle est plus réactif qu'un radical carbone secondaire et même qu'un primaire dans cette réaction de transfert d'hydrogène[85][80].

Pour la réaction :

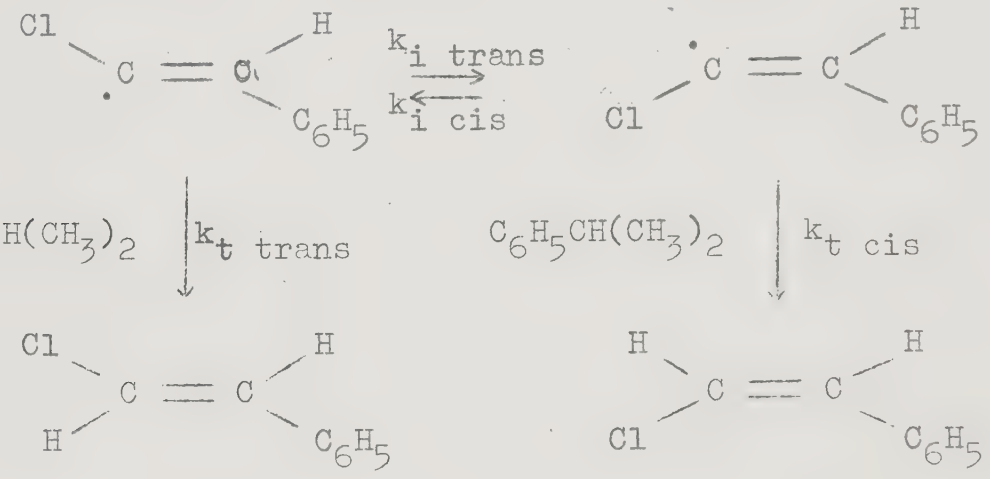
$$C_6H_5CH(CH_3)_2 + C_6H_5CH = \dot{C}CH_3 \xrightarrow{k_t} C_6H_5CH = CH\,CH_3 + C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2$$

SINGER et KONG[85-b] ont considéré k_t plus grand que 10^{-1} l mole^{-1} s^{-1}.

Pour : $RSH + C_2H_5O\text{-}\dot{C} = CH\text{-}SR \xrightarrow{k_t} C_2H_5OCH = CH\,S\,R + RS^{\bullet}$

KAMPMEIER et ses collaborateurs[80] ont pris, comme hypothèse de travail pour étudier l'isomérisation du radical vinyle, $k_t = 10^5$ l.mole^{-1} s^{-1} ou $k_t = 10^9$ l. mole^{-1} s^{-1} (approximativement la vitesse de diffusion controlée).

SINGER et KONG[85-b] ont essayer d'établir les vitesses relatives de la réaction de transfert d'hydrogène par rapport à l'isomérisation du radical vinyle. Pour le système impliquant un transfert d'hydrogène avec le cumène :



ils proposent :

$$\left(\frac{k_t}{k_i}\right)_{trans} = 0{,}19 \text{ l mole}^{-1} \quad \text{et} \quad \left(\frac{k_t}{k_i}\right)_{cis} = 0{,}095 \text{ l. mole}^{-1}$$

(85-a) E. HEIBA et R. DESSAU - J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 3772.

-b) L. SINGER et N. KONG - J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 5213.

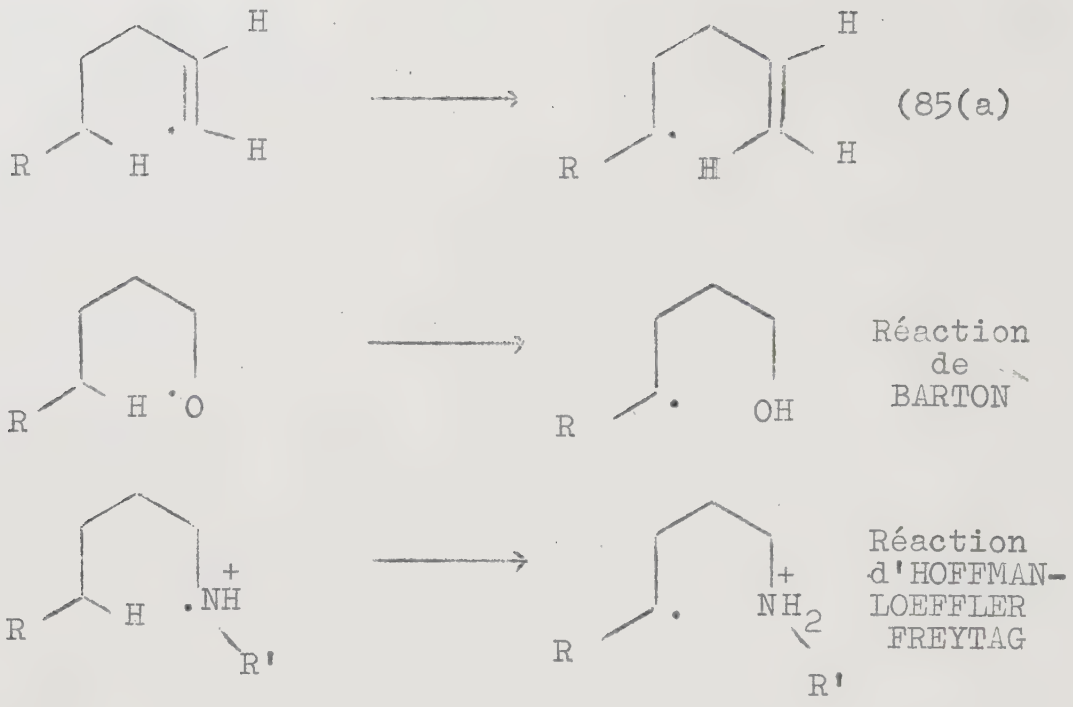
Sachant que le transfert d'hydrogène à partir d'un thiol avec un radical carboné secondaire a une constante de vitesse de 1,4 10^6 l $mole^{-1}$ s^{-1} à 25°C(86), il semble logique que la réaction de transfert d'hydrogène à partir d'un thiol avec un radical vinyle ait une constante de vitesse comprise entre 1,4.10^6 et la vitesse de diffusion contrôlée 10^9 l $mole^{-1}$ s^{-1} approximativement.

Par ailleurs HEIBA et DESSAU(85-a), au cours de leur étude d'addition du radical trichlorométhyle sur des alcynes, ont proposé une complexation du radical vinyle avec les électrons π des solvants pour expliquer certains de leurs résultats. La force de cette complexation irait dans l'ordre : benzène > acétonitrile > tétrachloroéthylène.

Ils signalent en outre qu'un tel effet de solvant favorise une réaction unimoléculaire lorsqu'elle est en compétition avec une réaction bimoléculaire. La réaction inverse de l'addition d'un radical X· sur une triple liaison qui conduit à un radical vinyle devrait donc être favorisée dans un solvant comme le benzène par rapport à la réaction de transfert d'hydrogène conduisant au produit de monoaddition.

Nous avons considéré le radical vinyle comme un radical accepteur d'électron comme les radicaux alcoxy (voir § I-4.4) et aminé (voir § I - 4.5). Or ces radicaux sont bien connus pour donner facilement des réactions d'arrachement d'hydrogène en particulier intramolèculaire. Cette analogie de polarité pourrait peut être expliquer en partie que la réaction de transfert d'hydrogène avec un radical vinyle soit plus rapide que dans le cas d'un radical carboné secondaire qui est donneur d'électron.

(86) Ref (44) p. 222



I-4.3 Addition du radical thiyle

Les additions de thiols et de disulfures, principales sources de radicaux thiyles, sur les alcynes et les alcènes font l'objet de nombreuses recherches depuis 1937, date à laquelle il a été démontré le caractère radicalaire de cette réaction.

Si, actuellement, le déroulement de ces additions et la réactivité relative de divers alcynes et alcènes sont assez bien connus, les valeurs des énergies mises en jeu restent encore assez vagues.

Les publications de SIVERTZ, GRAHAM et de leurs collaborateurs illustrent cette situation : qualitativement l'addition des radicaux thiyles est expliquée d'une manière satisfaisante, mais l'appréciation quantitative des phénomènes est moins sûre[87].

(87-a) D. GRAHAM et J. SOLTYS - Can.J.Chem., 1970, 48, 2173
-b) D. GRAHAM et J. SOLTYS - Can.J.Chem., 1969, 47, 2529

Nous avons pris comme exemple le radical thiométhyle de préférence à un radical thioacyle pour plusieurs raisons :

- il existe des données thermochimiques le concernant.
- il a été très souvent employé par les auteurs précédemment cités à qui nous devons l'essentiel des valeurs cinétiques relatives aux additions radicalaires de thiols.
- la comparaison avec nos résultats expérimentaux sera plus rigoureuse car nos radicaux thiyles ne sont pas stabilisés par un groupement carbonyle.

Le radical thiométhyle est formé habituellement par initiation photochimique ou avec des peroxydes ou de l'azobiisobutyronitrile à partir du méthane thiol, plus rarement à partir du disulfure de méthyle.

Le mécanisme d'addition radicalaire des thiols sur les triples et les doubles liaisons, illustre remarquablement le schéma général déjà décrit :

Initiation : $CH_3S - H \xrightarrow{\text{initiateur}} CH_3S^\bullet + H^\bullet$

Addition : $CH_3S^\bullet + A \underset{k_{-a}}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} A_1^\bullet$

Transfert : $CH_3S - H + A_1^\bullet \xrightarrow{k_t} CH_3S^\bullet + A_1H$

A étant un alcyne ou un alcène.

Les réactions secondaires envisageables sont des réactions de :

Terminaison par couplage : $2\ CH_3S^\bullet \longrightarrow CH_3S - S\ CH_3$; $2\ A_1^\bullet \longrightarrow A_1 - A_1$

Télomérisation : $A_1^\bullet + A \longrightarrow A_n^\bullet$

arrachement d'hydrogène propargylique ou allylique : $CH_3S^\bullet + A \longrightarrow CH_3SH + B^\bullet$

pour un radical $R\ CH_2S^\bullet$, la réaction de dismutation :

$$2\ R\ CH_2S^\bullet \longrightarrow R\ CH = S + R\ CH_2SH$$

et dans le cas où A est un alcyne, la réaction de diaddition :

$$A_1H + CH_3S^{\cdot} \underset{k'_{-a}}{\overset{k'_a}{\rightleftharpoons}} A'_1\,H^{\cdot} \xrightarrow[CH_3SH]{k'_t} A'_1\,H_2 \text{ (produit de diaddition)}$$

I-4.3.1 Bilans thermochimiques - Enthalpie - Energie libre de l'étape d'addition

Les énergies de dissociation des liaisons mettant en jeu l'atome de soufre dépendent de la valeur choisie pour la chaleur d'atomisation du soufre qui est contreversée. Actuellement il est impossible de proposer des valeurs numériques généralement admises pour des liaisons sulfurées. Cependant on peut utiliser des énergies de liaison cohérentes dans une même série[88]. Nous avons pris celles proposées récemment par KELLOG[49-b]. Leur imprécision est importante de l'ordre de 5 Kcal/mole (Tableau II).

TABLEAU II

ENERGIE DE DISSOCIATION DES LIAISONS SULFUREES EN KCAL/MOLE

CH_3S-H	CH_3S-CH_3	$CH_3S-CH(CH_3)_2$	$CH_3S-CH=CH_2$
89	72	69	78*

* Cette valeur est extrapolée à partir des 7 Kcal/mole estimés pour la différence $DH°(=C-SCH_3) - DH°(-C-SCH_3)$[89]

A partir de ces données thermochimiques, les enthalpies des réactions d'addition du radical thiométhyle sur l'acétylène et l'éthylène sont les suivantes ;

(88) J. McCULLOUGH et D. SCOTT - Organic Sulfur Compounds, Ed. par M. Kharasch, Pergamon Press, N.Y., 1961, p. 20

(89) E. HEIBA et R. DESSAU - J. Org. Chem., 1967, 3837 (note (II)).

$CH_3S^\cdot + HC \equiv CH \longrightarrow CH_3S - CH = \dot{C}H$ $\quad \Delta H^a_{c\equiv c} = -18$ Kcal/mole

$CH_3S^\cdot + H_2C = CH_2 \longrightarrow CH_3S-CH_2-\dot{C}H_2$ $\quad \Delta H^a_{c=c} = -13$ Kcal/mole

KHARASCH[90] a proposé -14 Kcal/mole pour $\Delta H^a_{c=c}$, GRAHAM et SOLTYS[87] -12 Kcal/mole. Aucune valeur n'a été déterminée pour $\Delta H^a_{c\equiv c}$.

On note que ces enthalpies sont beaucoup plus faibles en valeur absolue que pour l'addition du radical méthyle. Toutefois, la différence $\Delta H^a_{c\equiv c} - \Delta H^a_{c=c} = -5$ Kcal/mole est encore trop faible pour pouvoir dire que l'étape d'addition est favorisée dans le cas de l'acétylène.

Quant aux variations d'entropie $\Delta S^a_{c\equiv c}$ et $\Delta S^a_{c=c}$ relatives aux additions de radicaux thiyles, aucune indication dans la littérature ne permet de les chiffrer. Si nous leurs attribuons un même ordre de grandeur que pour l'addition d'un radical alkyle, c'est-à-dire de -20 à -40 u.e., les énergies libres qui en découlent sont présentées au Tableau III en fonction de la température.

(90) M. KHARASCH, A. READ et F. MAYO - Chem. and Ind., 1938, 57, 752.

TABLEAU III

ENERGIE LIBRE DE L'ETAPE D'ADDITION DU RADICAL THIO METHYLE SUR L'ACETYLENE ET L'ETHYLENE (en Kcal/mole)

$HC \equiv CH + CH_3S^{\bullet} \longrightarrow CH_3S\,CH = \dot{C}H$ $\quad \Delta H^a = -18$ Kcal/mole

T°C	-60°C	0°C	60°C
ΔS en u.e.		ΔG	
-20	-14	-13	-12
-30	-12	-10	- 8
-40	-10	- 7	- 5

$H_2C = CH_2 + CH_3S^{\bullet} \longrightarrow CH_3S\,CH_2\dot{C}H_2$ $\quad \Delta H^a = -13$ Kcal/mole

T°C	-60°C	0°C	60°C
ΔS en u.e.		ΔG	
-20	-9	-8	-7
-30	-7	-5	-3
-40	-5	-3	0

Si nous supposons, comme pour le radical méthyle :

$$-40_{u.e} < \Delta S^a_{c \equiv c} < -30_{u.e}$$

et $$-30_{u.e} < \Delta S^a_{c = c} < -20_{u.e}$$

nous obtenons à 60°C

$$-8 < \Delta G^a_{c \equiv c} < -5$$

$$-3 < \Delta G^a_{c = c} < 0$$

Nous constatons que $\Delta G^a_{c \equiv c}$ et $\Delta G^a_{c = c}$ peuvent être du même ordre de grandeur.

I-4.3.2. Bilans thermochimiques de l'étape de transfert d'hydrogène

La réaction de transfert d'hydrogène à partir du radical $A_1^{\cdot}$ conduit au composé d'addition :

$$CH_3S\ CH = \dot{C}H + CH_3S\text{-}H \longrightarrow CH_3S\ CH = CH_2 \qquad \Delta H^t_{c \equiv c}$$

et $$CH_3S\ CH_2\dot{C}H_2 + CH_3S\text{-}H \longrightarrow CH_3S\ CH_2\text{-}CH_3 \qquad \Delta H^t_{c = c}$$

A partir des énergies de dissociation de la liaison S-H et des liaisons =CH-H et $-CH_2-H$ (§ I-4.2.1) on trouve :

$$\Delta H^t_{c \equiv c} = -14 \text{ Kcal/mole} \quad \text{et} \quad \Delta H^t_{c = c} = -9 \text{ Kcal/mole}$$

Ces deux variations d'enthalpie sont légèrement plus fortes que pour le transfert d'un hydrogène tertiaire à partir d'un alcane(note). Mais leur différence n'est pas significative.

I-4.3.3 Réversibilité de l'étape d'addition

En 1956, SIVERTZ et ses collaborateurs[75-a] ont, les premiers envisagé la réversibilité de l'étape d'addition d'un radical thiyle sur une double liaison éthylénique. Ils avaient trouvé des énergies d'activation globales négatives pour les processus d'addition du méthyle mercaptan sur des oléfines en phase gazeuse. Pour expliquer ces résultats, ils ont considéré que l'étape d'addition du radical thiyle étaient équilibrée :

Note : d'après BENSON[55]

$$R_1R_2R_3C\text{-}H + XHC = \dot{C}H \longrightarrow XHC=CH_2 + R_1R_2R_3\dot{C} \qquad \Delta H^t_{c \equiv c} = -12 \text{ Kcal/mole}$$

$$R_1R_2R_3C\text{-}H + XCH_2\text{-}\dot{C}H_2 \longrightarrow XCH_2CH_2 + R_1R_2R_3C^{\cdot} \qquad \Delta H^t_{c=c} = -7 \text{ Kcal/mole}$$

$RS^{\bullet} + A \underset{k_{-a}}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} A_1^{\bullet}$ avec une constante d'équilibre $K = \frac{k_a}{k_{-a}}$

et que la différence des énergies d'activation de l'étape d'addition et de son inverse $E_a - E_{-a}$ étaient égale à ΔH^a enthalpie de l'étape d'addition.

Pour l'étape detransfert, on a :

$A_1^{\bullet} + RSH \longrightarrow A_1H + RS^{\bullet}$ avec une constante de vitesse k_t et une énergie d'activation E_t

Les énergies d'activation globales qu'ils ont mesurées, correspondent à :

$$\sum E = E_a - E_{-a} + E_t = \Delta H_a + E_t$$

Ils trouvent pour l'isobutène, le propylène et l'éthylène respectivement :

-8,9 ,-8,8 et-7,9 Kcal/mole

Des études antérieures[91] leur avait permis de déterminer $E_t \simeq$ 2-3 Kcal/mole par échange isotopique d'où ils calculent : $\Delta H^a_{c=c} \simeq$ -10 à 12 Kcal/mole. Ce résultat est en accord avec les données thermodynamiques. Ces énergies d'activation globale négative ne peuvent donc se justifier que si l'on fait intervenir l'énergie d'activation E_{-a} de la réaction inverse de l'addition c'est à dire si l'étape d'addition est réversible[note].

Leurs études cinétiques, en phase liquide, ont démontré que l'addition du radical thiyle sur le styrène ou l'octène-1 était aussi reversible[92].

Note : Si l'étape d'addition n'était pas réversible, l'énergie d'activation globale du processus d'addition serait égale à $E = E_a + E_t$ et donc forcément positive.

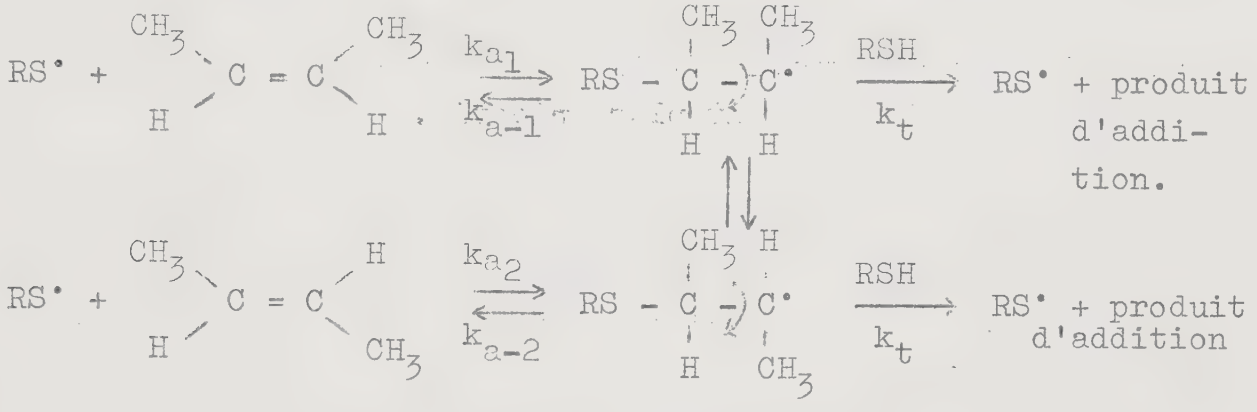
(91) R. BACK, G. TRICK , C. McDONALD et C. SIVERTZ - Can. J. Chem., 1954, 32, 1078.

(92) R. PALLEN et C. SIVERTZ - Can. J. Chem., 1957, 35, 723.

Les travaux ultérieurs de WALLING[93] et de HUYSER[94] prouvèrent avec élégance cette réversibilité toujours dans le cas des alcènes.

WALLING et HELMREICH[93] ont étudié la réactivité relative d'une série d'oléfines et en particulier le cis butène-2 et le trans butène-2.

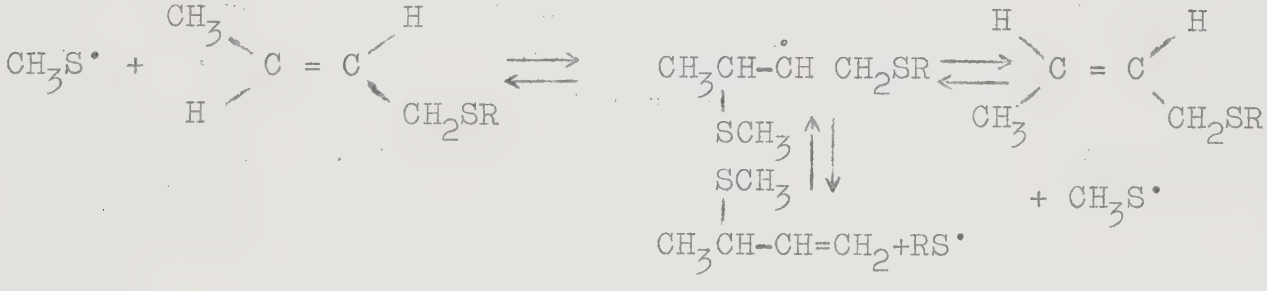
Lorsqu'ils additionnent un radical thiyle sur le cis butène-2, ils observent la formation de trans butène-2, et inversement à partir du trans butène-2 celle du cis butène-2. Ces résultats s'expliquent par le processus schématique suivant :



Ils ont, par ailleurs, déterminé :

$$\frac{k_{a-2}}{k_t} = 83{,}7 \text{ à } 86{,}1 \text{ s} \quad \text{et} \quad \frac{k_{a-1}}{k_t} = 18{,}8 \text{ à } 20{,}7 \text{ s}$$

HUYSER et KELLOG[94-b] ont mis en évidence la réversibilité, de la même façon, avec des sulfures allyliques :



(93) C. WALLING et W. HELMREICH - J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 1144.

(94-a) E. HUYSER et J. TALIAFERO - J. Org. Chem., 1963, 1676

-b) E. HUYSER et R. KELLOG - J. Org. Chem., 1965, 2876

La réversibilité de l'étape d'addition d'un radical thiyle sur une double liaison semble maintenant admise comme une des caractéristiques du processus d'addition intermoléculaire de ce radical[87-95].

Dans le cas de l'addition du radical thiyle sur une triple liaison acétylénique, la démonstration de la réversibilité de l'étape d'addition est moins facile puisqu'il n'y a pas possibilité d'isomérisation du substrat de départ.

HEIBA et DESSAU[89] ont supposé, pour expliquer les meilleurs rendements en produit d'addition de disulfures sur des alcynes que sur des alcènes, que l'étape d'addition du radical thiyle sur la triple liaison était moins réversible et que le radical vinyle était plus réactif.

Le seul résultat concret mettant en évidence cette réversibilité découle des études cinétiques, en phase gazeuse de GRAHAM et SOLTYS[87-b]. Ils trouvent, en effet, comme pour les oléfines, une énergie d'activation globale négative (voir note précédente) lors de l'addition du méthyl mercaptan sur l'acétylène : $\sum E = E_a - E_{-a} + E_t = -5,6$ Kcal/mole.

$$CH_3S^{\bullet} + HC \equiv CH \underset{k_{-a}}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} CH_3S\,CH = \dot{C}H$$

$$CH_3S\,CH = \dot{C}H + CH_3SH \xrightarrow{k_t} CH_3S\,CH = CH_2 + CH_3S^{\bullet}$$

Ces auteurs concluent, en outre, que la vitesse de transfert d'hydrogène du radical vinyle est aussi rapide que la vitesse de réaction inverse de l'étape d'addition. Dans le cas de l'addition du radical thiyle sur une oléfine, la vitesse de transfert d'hydrogène est, au contraire, moins rapide que la vitesse de la réaction inverse de l'addition[87-b].

(95-a) J. CADOGAN et I. SADLER - J. Chem. Soc (B), 1966,1191.
-b) L. GALE - J. Org. Chem., 1969, 34, 81
-c) N. LEBEL, R. OZAJA et A. DEBOER - J. Org. Chem., 1969, 3112.

I-4.3.4 Données cinétiques

A cause de la réversibilité de l'étape d'addition du radical thiyle sur la triple ou la double liaison, seuls k_a et $\frac{k_t}{k_{-a}}$ peuvent être déterminés à partir des mesures cinétiques, lors de l'addition d'un thiol sur un alcyne ou un alcène, et des équations cinétiques qui découlent du schéma réactionnel[87-b].

$$CH_3SH + h\nu \longrightarrow CH_3S^\bullet + H^\bullet \quad (\text{vitesse} = r_i)$$

$$CH_3S^\bullet + A \xrightarrow{k_a} A_1^\bullet$$

$$CH_3SH + A_1^\bullet \xrightarrow{k_t} CH_3S^\bullet + A_1^\bullet H$$

$$A_1^\bullet \xrightarrow{k_{-a}} CH_3S^\bullet + A$$

$$2\ CH_3S^\bullet \xrightarrow{k_c} CH_3S\ S\ CH_3$$

La vitesse de l'étape d'addition est égale à :

$$R_a = -\frac{d(A)}{dt} = \frac{r_i^{1/2}}{(2k_c)^{1/2}} \frac{k_a(A)\ k_t\ (RSH)}{k_{-a} + k_t\ (RSH)}$$

$r_i^{1/2}$ a été déterminé indépendamment pour les mêmes conditions expérimentales[96] de même que k_c[97] ; expérimentalement on peut mesurer R_a, vitesse de disparition de l'alcyne ou de l'alcène. Le rapport $r^{1/2}/R_a = f(1/RSH)$ sera linéaire ; k_a sera obtenu à partir du point d'intersection de cette droite avec l'axe des ordonnées $r^{1/2}/R_a$ et $k_a k_t/k_{-a}$ à partir de sa pente. D'où on obtiendra k_t/k_{-a}.

Les données cinétiques ainsi obtenues pour l'addition du méthane thiol sur l'acétylène et l'éthylène en phase gazeuse, sont reproduites au tableau IV.

L'acétylène serait moins réactif que l'éthylène.

(96) D. GRAHAM, R. MIEVILLE et C. SIVERTZ - Can. J. Chem. 1964, 42, 2239.

(97) D. GRAHAM, R. MIEVILLE, R. PALLEN et C. SIVERTZ - Can. J. Chem., 1964, 42, 2250.

GRAHAM et SOLTYS proposent pour expliquer ce résultat et la faible valeur de $k^a_{c\equiv c}$, la formation d'un complexe π entre le radical thiyle et la triple liaison dans les étapes initiales de l'attaque. L'énergie d'activation ($E^a_{c\equiv c}$) nulle, observée pour cette étape, est en accord avec cette idée. Toutefois ces auteurs remarquent qu'il est peut être présomptueux de vouloir généraliser et tout expliquer, à partir de ces seuls résultats (87-b).

TABLEAU IV

DONNEES CINETIQUES POUR L'ADDITION DU METHANE THIOL EN PHASE GAZEUSE*

	$\frac{k_a k^t}{k_{-a}}$ x 10^{-5}	k_ax10^{-5}	$\frac{k^{t(note)}}{k_{-a}}$	$E_a-E_{-a}+E_t$	E_a
$HC \equiv CH$	230	0,79	292	-5,6	$\simeq 0$ (87-b)
$H_2C = CH_2$	20	4,8	4,1	-5,1	$\simeq 0$ (97)
$CH_3CH = CHCH_3$	15	16	0,9	-6,4	$\simeq 0$ (97)

* Constantes de vitesse en unités mole, l, s ; énergie d'activation en Kcal à 25°C

Note : Si nous considérons que k^t dans le cas du radical vinyle est compris entre 10^7 et 10^9 l mole^{-1} s^{-1} (voir § I-4.2.10), on obtient : $3.10^4 \leq k_{-a} \leq 3.10^6$.

Aucune autre donnée cinétique pour les alcynes, n'est attribuée dans la littérature, en particulier en phase liquide.

Dans le cas des alcènes les travaux ont été beaucoup plus nombreux. Mais les données cinétiques déterminées, avant 1956, qui ne tenaient pas compte de la réversibilité, sont sujettes à caution. C'est pourquoi seules les données de SIVERTZ (98) nous semblent significatives.

Dans le benzène à 25°C, les additions du nbutyle mer-

(98) C. SIVERTZ - J. Phys. Chem., 1959, 63, 34.

captan sur le pentène-1 et le styrène ont des constantes de vitesses en 1 mole^{-1} s^{-1} respectivement égales à :

	k_a	k_t
pentène-1 :	7.10^6	$1,4.10^6$
styrène :	$1,2.10^9$	$1,24.10^3$

Des expériences de compétition, en phase liquide dans le benzène, entre les additions méthylmercaptan sur le propyne et sur le propène ont montré que l'étape d'addition du radical $CH_3S^\bullet$ sur la double liaison était légèrement plus rapide que celle sur la triple liaison[89], c'est-à-dire que :

$$k^a_{c\,\,c} > k^a_{c\equiv c}$$

Ce résultat est, en accord, avec celui obtenu en phase gazeuse (voir tableau IV). A partir des données du SIVERTZ, on peut donc estimer :

$$10^5 \text{ l mole}^{-1}\text{s}^{-1} < k^a_{c\equiv c} < 7.10^6 \text{ l mole}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Nous retiendrons également de cette étude que si l'approche thermochimique semblait conclure à une réactivité plus grande vis-à-vis de l'addition sur les alcynes que sur les alcènes, les études cinétiques conduisent au contraire au résultat inverse.

I-4.3.5 Réactions secondaires

Nous ne tiendrons pas compte des réactions de terminaison par couplage de radicaux, dont les enthalpies correspondent approximativement à l'énergie de dissociation de la liaison qui se forment, puisque ces réactions nécessitent pour qu'elles soient compétitives de fortes concentrations en radicaux. Par ailleurs dans le cas de la réaction 2 $CH_3S^\bullet \longrightarrow CH_3S\text{-}S\,CH_3$, l'initiation radicalaire utilisée pour faire $CH_3S\text{-}H \longrightarrow CH_3S^\bullet + H^\bullet$ peut aussi intéragir avec le disul-

fure pour donner des radicaux thiyles : $CH_3S\text{-}S\ CH_3 \xrightarrow{\text{initiateur}} 2\ CH_3S^{\bullet}$.

La réaction de télomérisation, c'est à dire l'addition du radical carboné intermédiaire sur l'alcyne ou l'alcène semble beaucoup moins rapide que la réaction de transfert d'hydrogène à partir du thiol qui conduit au produit d'addition(note). En outre la longueur de chaîne du processus d'addition radicalaire en chaîne d'un thiol sur un alcyne ou un alcène est très élevée de l'ordre de quelques centaines à plusieurs milliers de cycles.

WALLING(51) signale que le rapport des constantes de vitesse de la réaction d'arrachement d'hydrogène allylique et de la réaction d'un radical thiyle sur une double liaison est faible. Le fait que l'arrachement d'hydrogène propargylique soit généralement plus facile que celui d'un hydrogène allylique, ne semble pas pouvoir inverser ce rapport dans le cas de l'addition d'un radical thiyle sur un alcyne.

Comme pour les réactions de terminaison par couplage de radicaux, la réaction de dismutation de deux radicaux thiyles nécessitent une trop forte concentration en radicaux pour qu'elle puisse être compétitive. Par ailleurs, KELLOG(49-b) note que cette réaction est moins favorisée pour un radical thiyle par rapport à un radical alcoxy car le bilan énergétique est moins favorable. En effet la "deuxième liaison" thiocarbonyle a une énergie de dissociation relativement faible (45 Kcal/mole) par rapport à celle d'un carbonyle (73 Kcal/mole).

Note : La constante de vitesse de transfert d'hydrogène à partir d'un radical vinyle est comprise entre $1,4.10^6$ et 10^9 l mole^{-1}s^{-1} (§ I-4.2.10). Si dans les résultats de SZWARC (§ I-4.2.9) on fait :
$k_1 \simeq 1,5.10^4$ l/mole s (voir Réf. (44) : p. 161 : $CH_3^{\bullet} + RH \longrightarrow CH_4 + R^{\bullet}$) on obtient : $k^a_{CH_3^{\bullet},\ CH_3C \equiv CH} = 2.10^5$ l mole^{-1}s^{-1}
D'après GRAHAMS et SOLTYS(87-b) $k^a_{RS^{\bullet};HC \equiv CH} = 0,79.10^5$ l mole^{-1} s^{-1}.

Dans le cas de l'addition intermoléculaire de thiol sur les alcynes, le fait que les produits de monoaddition (A_1H) sont souvent isolés avec de bons rendements[89, 52, 99] semble indiquer que l'addition d'une seule molécule de thiol sur la triple liaison est plus rapide que celle du thiol sur l'oléfine A_1H formée. Toutefois, en présence d'un excès de thiol, en particulier avec des alcynes dont la triple liaison n'est pas conjuguée avec un cycle aromatique, on obtient facilement les produits de diaddition[100]. En outre d'après certains auteurs[49-d], la double liaison des sulfures vinyliques obtenus semble plus réactive que la triple liaison comme le laisserait envisager la grande facilité à se polymériser de ces sulfures vinyliques[49-b].

Comme JULIA[52], nous conclurons, à propos de cette possibilité de diaddition avec les acétyléniques, que, du fait de la variété des facteurs mis en jeu, l'expérience plutôt que la prédiction doit être déterminante.

I-4.3.6 Orientation de l'addition

CADOGAN et SADLER[95-a] ont examiné avec une attention particulière l'influence des effets polaires, stabilisateurs et stériques sur les vitesses d'addition de radicaux thiyles sur une série d'oléfines. Ils arrivent à la conlusion que, dans le cas d'une double liaison qui n'est pas stabilisée par conjugaison avec un autre système π ou qui ne subit pas d'effets polaires importants, l'orientation de l'attaque du radical thiyle est presque due exclusivement aux effets stériques.

(99) A. OSWALD, K. GRIESBAUM, B. HUDSON et J. BREGMON - J. Org. Chem., 1964, 2877.

(100-a) A. BLOMQUIST et J. WOLINSKY - J.Org.Chem.,1958, 551

-b) K. GRIESBAUM, A. OSWALD, E. QUIRAM et W. NAEGELE - J. Org. Chem., 1963, 1952.

Malheureusement, il n'existe pas actuellement d'étude semblable pour une série d'acétylèniques.

Un autre résultat intéressant apparait dans les expériences de ces auteurs : l'addition d'un radical sur le carbone-2 de l'octène-1 et de l'heptène-1. Les produits de ces additions radicalaires "anti-KHARASCH" se forment toutefois en pourcentage très faible:2 % environ contre 98 % pour les produits d'addition "KHARASCH".

D'après le schéma cinétique que nous avons envisagé pour étudier l'orientation de l'addition (§ I-4.2.7) et puisque l'étape d'addition d'un radical thiyle sur une double liaison est très réversible ($k_{-a} \gg k_t(RSH)$), on peut donc appliquer la relation (II) à ces additions :

$$\bar{P} = \frac{k_{a_1}\, k_{t_1}\, k_{a-2}}{k_{a_2}\, k_{t_2}\, k_{a-1}}$$

d'où $RT \log \bar{P} = \Delta G_{a_2} - \Delta G_{a_1} + \Delta G^{\neq}_{t_2} - \Delta G^{\neq}_{t_1}$

Si on suppose $\Delta G^{\neq}_{t_2} \simeq \Delta G^{\neq}_{t_1}$ c'est à dire que les vitesses de transfert d'hydrogène avec un thiol, sont à peu près semblables pour un radical carboné primaire et pour un secondaire, on a :

$$RT \log \bar{P} = \Delta G_{a_2} - \Delta G_{a_1}$$

$\bar{P}$ étant le rapport du produit résultant de l'addition sur le carbone-1 et de celui résultant de l'addition sur le carbone-2, on obtient :

$$RT \log \frac{98}{2} = \Delta G_{a_2} - \Delta G_{a_1}$$

$\Delta G_{a_2} - \Delta G_{a_1}$ représentent la différence de stabilité des radicaux :

$R\,\underset{\underset{SR}{|}}{CH} - \dot{C}H_2$ et $R\,\dot{C}H - CH_2SR$

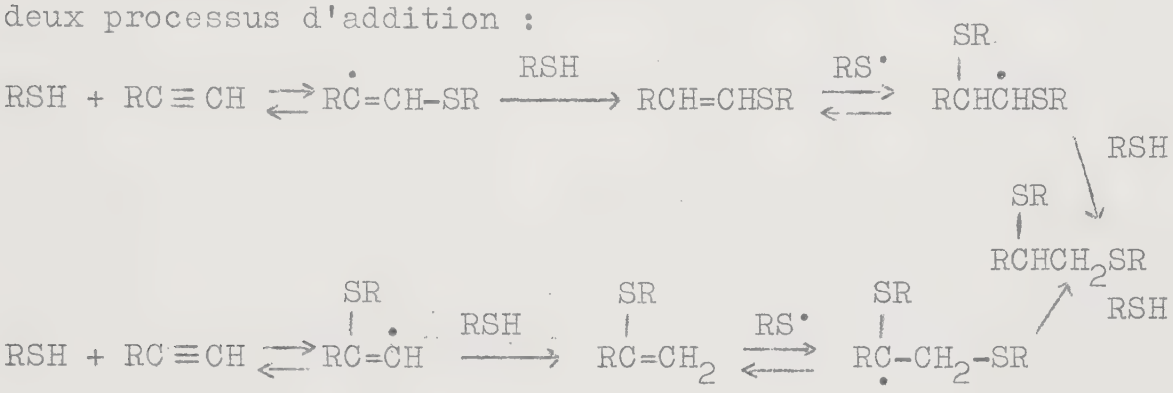
$A^{\cdot}_2$ $A^{\cdot}_1$

A 30°C on a donc :

$$\Delta G_{a_2} - \Delta G_{a_1} \simeq 2{,}4 \text{ Kcal/mole.}$$

Cette différence de stabilité est en accord avec celle déterminée à partir des données thermochimiques qui est de l'ordre de 3 Kcal/mole (§ I-4.2.9).

Dans le cas de l'addition d'un radical thiyle sur un alcyne-1, aucun produit de monoaddition résultant de l'attaque du radical thiyle sur le carbone-2 n'a pu être mis en évidence. Toutefois, une ambiguïté peut subsister quant à l'origine des produits de diaddition. En effet on peut avoir les deux processus d'addition :



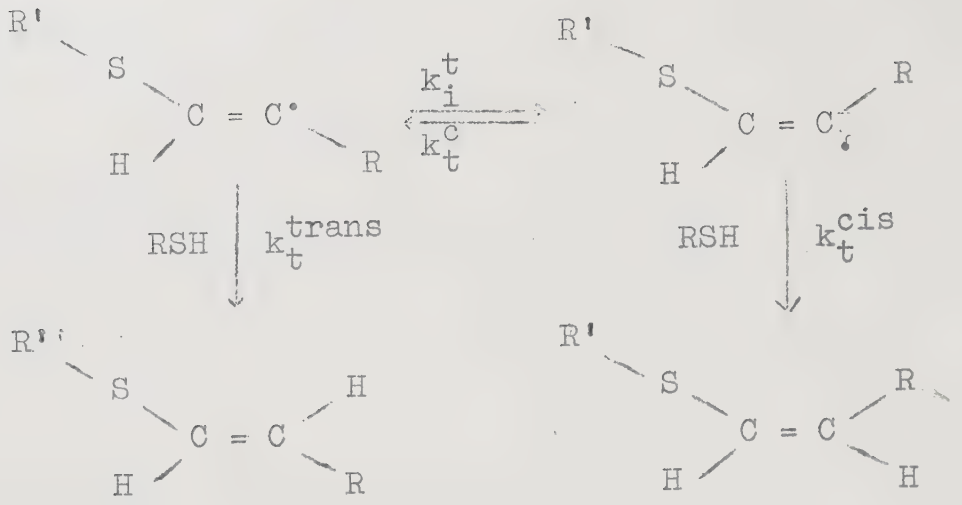
La seconde addition du radical thiyle donne préférentiellement le radical carboné qui est stabilisé par la présence du soufre en position α[49-b].

I-4.3.7. Stéréochimie de l'addition

Une importante revue sur la stéréochimie de l'addition des thiols sur les acétylèniques a été faite par OSWALD et GRIESBAUM[49-a] dans "The chemistry of organic sulfur compounds".

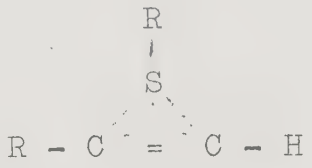
Le processus global stéréochimique de cette addition dépend largement des pourcentages relatifs des réactifs. En effet, un excès de thiol peut isomériser très facilement le sulfure éthylénique cis ou trans obtenu par monoaddition.

Ces études stéréochimiques font aussi intervenir la vitesse d'isomérisation des radicaux vinyles obtenus par rapport à leurs réactions de transfert (voir §-I.4.2.10).



cis addition trans addition

Suivant la nature de R les pourcentages de cis addition et de trans addition sont variables. Toutefois, la trans addition l'emporte généralement[49-a, 72-a, 80] en particulier lorsque R = C_6H_5. L'intervention d'un complexe π ponté du type :



ne semble pas nécessaire pour expliquer que la trans addition soit prépondérante[72-a]. Des constantes de vitesse de transfert différentes, relatives aux radicaux vinyles cis et trans, suffisent pour expliquer ce comportement.

En conclusion si de nombreuses réactions d'addition de radicaux thiyles sur des alcynes ont été décrites et si leur processus semble bien connu qualitativement, on constate toutefois qu'il manque beaucoup de données quantitatives fondamentales comme les constantes de vitesse de la réaction inverse de l'addition et de la réaction de transfert d'hydrogène du radical vinyle.

La différence de réactivité entre la triple liaison et la double liaison vis-à-vis du radical thiyle parait bien établie : la triple liaison est moins réactive. Les facteurs

qui pourraient expliquer cette différence de réactivité sont les mêmes, d'après HEIBA et DESSAU[89], que ceux proposés par SZWARC[74] dans le cas de l'addition de radical méthyle (§ I-4.2.9). Nous pouvons en suggérer un autre dont l'influence irait dans le même sens. Le radical thiyle est un radical accepteur d'électron[101] comme probablement le radical vinyle. Il semblerait donc que l'état de transition possible de l'étape d'addition sur la triple liaison :

$$RS^{\delta-} \cdots\cdots HC = C^{\delta+}R \quad \text{ou} \quad RS^{\delta+} \cdots\cdots HC = C^{\delta-}R$$

ne puisse pas être aussi favorisé que celui de l'étape d'addition sur la double liaison où on peut avoir l'état de transition :

$$RS^{\delta-} \cdots\cdots H_2C \underline{\quad\quad} CH^{\delta+}R$$

comme lors de l'addition du radical carboné du malonate d'éthyle qui est aussi électron accepteur. Dans ce dernier cas la charge positive résultante est portée par un carbone qui est électron donneur[58].

I-4.4 Addition du radical alcoxy

Quelques aspects de la chimie de ces radicaux ont été présenté par WALLING[51]. Plus récemment les thèses de spécialité de M.P. BERTRAND[102-a], R. NOUGUIER[102-b] et B. TAILLIEZ[102-c] ont fait le point sur les réactions d'addition des radicaux alcoxy sur les alcènes. Nous ne reprendrons pas complètement ces revues, nous nous contenterons

(101) C. WALLING, D. SEYMOUR et K. WOLFSTIRN - J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 2559.

(102-a) M.P. BERTRAND - Thèse de spécialité, Marseille, 1969

-b) R. NOUGUIER - Thèse de spécialité, Marseille, 1971

-c) B. TAILLIEZ - Thèse de spécialité, Marseille, 1971

d'envisager l'aspect thermodynamique et cinétique de la réaction d'addition du radical alcoxy sur la triple et la double liaison. Nous serons souvent obligés de raisonner à partir de données relatives aux radicaux méthoxy et tertiobutoxy qui ont été les plus étudiés, alors que, dans nos réactions, seuls des radicaux alcoxy primaires $RCH_2O^\bullet$ sont impliqués.

Pour suivre le schéma général de l'addition d'un composé XY, les nitrites RONO nous servirons d'exemples(note-1). L'éventuelle addition du radical alcoxy sera suivie de l'étape de transfert au cours de laquelle le radical carboné intermédiaire fixera le groupement $^\bullet NO$ c'est-à-dire le monoxyde d'azote.

Dans une réaction d'addition radicalaire de RCH_2ONO sur un composé insaturé A oléfinique ou acétylénique, il peut se produire essentiellement quatre autres types de réaction :

- recombinaison avec l'oxyde d'azote : $RCH_2O^\bullet + NO \rightarrow RCH_2ONO$
- arrachement d'hydrogène(note-2) : $RCH_2O^\bullet + A \longrightarrow RCH_2OH + B^\bullet$
- β scission : $R\,CH_2O^\bullet \longrightarrow CH_2 = O + R^\bullet$
- dismutation : $2\,R\,CH_2O^\bullet \longrightarrow R\,CH{=}O + R\,CH_2OH$

I-4.4.1 Aspects thermochimiques

Les énergies de dissociation des liaisons oxygénées sont généralement évaluées avec une précision inférieure à 5 Kcal/mole.

Note-1 : D'une façon générale une grande variété de groupements est transférable lors des réactions des radicaux alcoxy. Ces derniers peuvent en effet être engendrés à partir de nombreux substrats XY : hypochlorites (RO-Cl), hyponitrites (RO-N=N-OR), nitrites (RO-NO), nitrates ($RO-NO_2$), hydroperoxydes (RO-OH), peroxydes (RO-OR'), peroxy esters (RO-OCOR').

Note-2 : Nous ne tiendrons pas compte ici de l'arrachement d'hydrogène intermoléculaire (réaction de Barton) qui peut se produire si l'enchaînement R de $RCH_2O^\bullet$ est assez long.

Le Tableau V regroupe un certain nombre de ces énergies proposées par MORTIMER[53] et BENSON[55].

TABLEAU V

ENERGIE DE DISSOCIATION DE DIVERSES LIAISONS OXYGENEES EN Kcal/mole.

CH_3O-NO : 36,4	CH_3O-H : 102
C_2H_5O-NO : 37,7	C_2H_5O-H : 102
nC_3H_7O-NO : 37,7	$CH_2 = O$ moins C-O : 71
$CH_3O-C_2H_5$: 80	$C_2H_5O-C_2H_5$: 80
$CH_3O-iC_3H_7$: 80,5	$C_2H_5O-iC_3H_7$: 81
$CH_3O-CH=CH_2$: 87	

Les liaisons CH_3O-R et CH_3CH_2O-R ont des énergies de dissociation identiques en première approximation.

A partir de ces valeurs on peut calculer les enthalpies qui résulteraient des additions du radical méthoxy sur l'acétylène et l'éthylène :

$\Delta H^a_{c \equiv c} = -27$ Kcal/mole et $\Delta H^a_{c=c} = -21$ Kcal/mole

Elles sont très exothermiques comme dans le cas de l'addition du radical méthyle, mais leur différence n'est pas significative.

I-4.4.2 Aspects cinétiques

Expérimentalement les radicaux alcoxy s'additionnent sans grande difficulté sur les doubles liaisons conjuguées ou activées : butadiène, cyclopentadiène, furanne, styrène, chloroprène etc... Par contre ils s'additionnent beaucoup plus difficilement sur les doubles liaisons non activées; ils ont alors tendance à arracher les hydrogènes allyliques[103]. Par exemple, le pourcentage relatif des produits d'ad-

(103) C. WALLING et W. THALER - J.Am.Chem.Soc.,1961,83,3877

dition de l'hypochlorite de tertiobutyle par rapport à ceux résultant d'un arrachement d'hydrogène allylique, atteint la valeur maximum de 17 % dans le cas de l'isobutène et du butène-2 cis ; il est inférieur à 5 % avec les autres butène et les pentène ; il est négligeable avec le cyclohexène.

Les hydrogène propargyliques étant plus réactifs que les allyliques vis-à-vis du radical tertiobutoxy[104], il semble peu probable qu'un radical alcoxy puisse s'additionner sur une triple liaison acétylénique non conjuguée. En effet, l'addition du radical tertiobutoxy sur la triple liaison n'est seulement décelable, que dans le cas de composés vinyl acétyléniques[105]. Elle est généralement, quatre fois moins importante que sur la double liaison (Tableau VI). Ce rapport correspond approximativement à une différence d'énergie libre d'activation entre les deux centres d'addition possibles de ces composés, de 0,8 Kcal/mole : $\Delta G^{a\neq}_{c\equiv c} - \Delta G^{a\neq}_{c=c} = 0,8$ Kcal/mole

TABLEAU VI

ADDITION DU RADICAL TERTIOBUTOXY SUR DES STRUCTURES ENYNES[105].

Substrat	Attaque oléfinique % produits	k^{a*}	Attaque acétylénique % produits	k'^{*}_{a}
$CH_2=CH\ C\equiv C\ CH_3$	50-55	9,5	(a)	(a)
$CH_2=C\ CH_3-C\equiv CH$	60-65	12	(a)	(a)
$CH_2=CH-C\equiv CH$	40-45	(b)	10-12	(b)
cis $CH_3CH=CH-C\equiv CH$	20-23	2,9	15-20	1,8
trans $CH_3CH=CH-C\equiv CH$	15-17	2,2	18-20	1,3
$CH_2=CH\ CH_2CH_3$		0,3		
$C_6H_5CH=CH_2$		7,0		
$CH_3CH_2-C\equiv CH$				<0,1

* k_a et k'_a réactivité du substrat pour la réaction d'addition en prenant comme référence la constante de vitesse k=1,00 pour la réaction d'arrachement d'hydrogène du radical tertiobutoxy sur le cyclohexane.

(a) non détectée (b) non déterminée

(104) L. BYRD et M. CASERIO - J.Am.Chem.Soc.,1970,98,5422

(105) M. POUTSMA et P. IBARBIA - J.Org.Chem.,1970, 4038

A la vue de ces résultats, il est curieux de constater que le radical tertiobutoxy ne s'additionne pas sur le phènyl acétylène[106].

Considérons maintenant les autres réactions secondaires qui peuvent se produire avec les composés RCH_2ONO et plus particulièrement avec le radical $RCH_2O^{\bullet}$.

Dans le benzène le rendement quantique de la photolyse du nitrite de n octyle[107] est de 0,25. Le processus de recombinaison du radical alcoxy avec le monoxyde d'azote est donc important et ralentit la production des radicaux $RCH_2O^{\bullet}$ susceptibles de réagir.

La réaction de β scission d'un radical éthoxy réclame une énergie d'activation de 12 Kcal/mole[108] alors que la réaction d'arrachement d'hydrogène en nécessite moins de 4 Kcal/mole[109, note]. De ce fait, elle semble défavorisée. Seule la β scission du radical alcoxy primaire issu du nitrite de phényl-2 éthanol a pu être observée[110] car elle conduit à un radical benzyle stabilisé par conjugaison. Les fragmentations des radicaux alcoxy secondaires ou tertiaires sont beaucoup plus faciles et fréquentes[58].

Note : Si on considère qu'un hydrogène porté par un carbone tertiaire est aussi facilement arraché qu'un hydrogène propargylique ou allylique.

(106) C. WALLING, L. HEATON et D. TANNER - J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 1715.

(107) P. KABASAKALIAN et E. TOWNLEY - J. Am. Chem. Soc., 1962, 84, 271.

(108) E. Harris - Proc. Roy. Soc., 1939, A173, 126.

(109) A. TROTMAN-DICKENSON - Ad. in Free Radical Chemistry Ed., par G. Williams, Logos Press, Londres, 1965, Vol.1, p.18.

(110) P. KABASAKALIAN, E. TOWNLEY et N. YUDIS - J. Am.Chem. Soc., 1962, 84, 2716.

La réaction de dismutation est une réaction bimoléculaire mettant en jeu deux radicaux alcoxy qui, dans des conditions expérimentales normales (solution diluée), n'existent qu'en très faible concentration. Quoique la constante de vitesse de cette réaction puisse être très élevée, à la limite de l'ordre d'un processus contrôlé par la diffusion, la vitesse de cette réaction sera lente puisqu'elle est fonction de $(R\ CH_2O^{\cdot})^2$. Toutefois, lorsque le radical alcoxy n'a pas d'autres possibilités de réagir cette réaction devient importante. Dans le cas de la photolyse du nitrite de butyle il se forme 27 % de butanol-1 et 22 % de butanal[110]

En conclusion, l'addition d'un radical alcoxy sur une triple liaison se fait très difficilement, encore plus que sur une double liaison. Ce comportement du radical alcoxy, vis-à-vis des alcènes et des alcynes constitue un des aspects mystérieux de sa réactivité. Plusieurs raisons ont été invoquées pour l'expliquer. Les travaux de MINISCI[111] ont montré que les caractéristiques polaires des radicaux libres ont une grande importance dans leurs interactions avec les systèmes oléfiniques. Les radicaux alcoxy qui sont fortement électron accepteurs, doivent interagir fortement avec les doubles liaisons. L'influence du cyclohexène même à l'état de traces illustre ce phénomène[112]. De tels intermédiaires ne conduiraient pas aux produits d'addition mais à des réactions secondaires du radical alcoxy. Il semblerait que ce raisonnement soit difficile à soutenir dans le cas de la triple liaison puisque, comme nous l'avons vu, les carbones sp de la triple liaison sont aussi électron accepteur par suite de tels intermédiaires devraient à priori se former plus difficilement.

En comparant les radicaux alcoxy avec les radicaux thiyles; KELLOG[49-b] propose une explication purement quali-

(111) F. MINISCI et R. GALLI - Tet. Lett., 1962, 533
(112) C. WALLING et A. PADWA - J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 1593.

tative :

"Dans le cas de l'addition d'un atome de soufre ou
" d'oxygène monosubstitué sur un système insaturé, il est évi-
" dent qu'avec l'atome de soufre plus large, les répulsions
" stériques secondaires dans le processus d'addition seront
" moindres que dans le cas de l'oxygène monosubstitué ...
" qui arrache plutôt des hydrogènes, réaction dans laquelle
" on peut s'attendre à une plus grande réparation des groupes
" dans l'état de transition".

En quelque sorte le radical thiyle accèderait plus facilement au centre insaturé que le radical alcoxy.

I-4.4.3. Etape de transfert avec le monoxyde d'azote- Produits finaux

Une éventuelle addition duradical $RCH_2O^{\bullet}$ sur une oléfine ou un acétylénique A donnera un radical $A^{\bullet}_1$. Elle sera suivie d'une étape de transfert qui peut se dérouler suivant deux processus :

$$A^{\bullet}_1 + RONO \longrightarrow RO^{\bullet} + A_1NO$$

ou

$$A^{\bullet}_1 + {}^{\bullet}NO \longrightarrow A_1NO$$

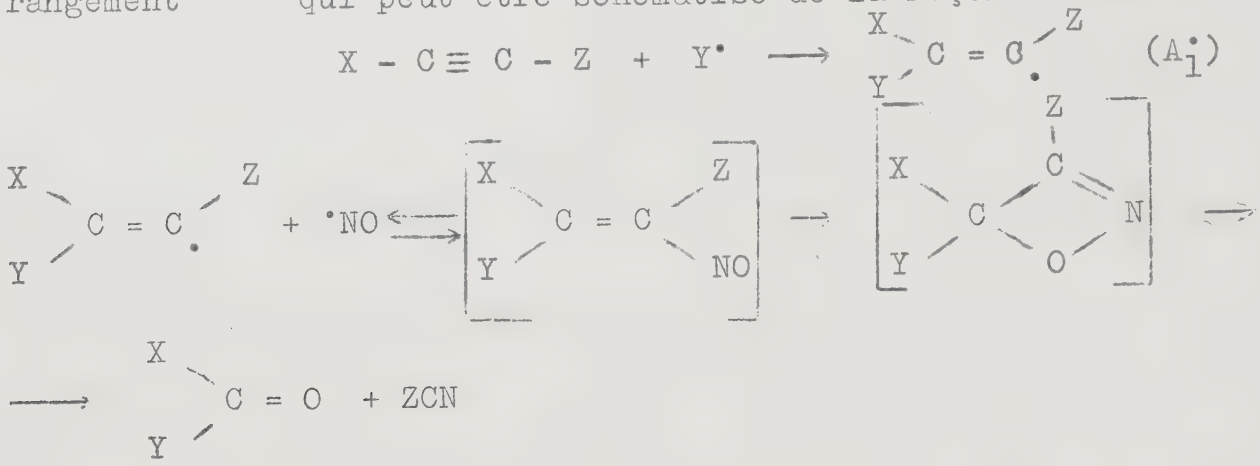
Le premier correspond à un déroulement en chaîne de la réaction d'addition, le second a une réaction de terminaison de radicaux. Il semble, d'après les études concernant la réaction de BARTON[113] et du fait que $^{\bullet}NO$ est un très bon piégeur de radicaux[114], que le second processus soit le plus plausible.

Dans le cas où $A^{\bullet}_1$ est un radical carboné primaire ou

(113) H. SUGINOME, T. MIZUGUCHI et T. MASAMUNE - Tet.Let., 1971, 4723.

(114) N. SEMONOV - Angew. Chem., 1957, 69, 775.

secondaire, le dérivé nitroso A_1NO soit se dimérise soit se réarrange en oxime[102-a]. Si $A_1^{\bullet}$ est un radical vinyle, sa réaction avec le monoxyde d'azote est suivie d'un remarquable réarrangement[115] qui peut être schématisé de la façon suivante :



Les produits d'addition radicalaire sur des alcynes en présence de monoxyde d'azote se répartissent alors ainsi :

X	Z	$Y^{\bullet}$	Produits
H	H	$H^{\bullet}$ ← H_2S (hν)	HCN, H_2CO
H	H	$Cl^{\bullet}$ ← $COCl_2$ (hν)	HCN, CO, HCl
H	Cl	"	ClCN, CO, HCl
H	CH_3	"	CH_3CN, CO, HCl

Aucun rendement en produits obtenus n'est indiqué par les auteurs. Récemment une réaction entre le monoxyde d'azote et des alcynes-1 a été décrite[116] :

$$CH_3CH_2CH_2C \equiv CH + NO \xrightarrow[\text{T°C ambiante}]{\text{avec ou sans } HCCl_3} CH_3CH_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HC \equiv CH$$

0,22 mole 0,26 mole 28 h

500 à 600 mm/Hg

$$+ CH_3CH_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}C \equiv CH$$

$$+ CH_3CH_2\underset{\displaystyle ONO_2}{\underset{|}{C}}-C \equiv CH$$

(115) A. SHERWOOD et N. GUNNING - J.Am.Chem.Soc.,1963,85,3506

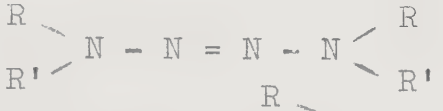
(116) J. READ - J. Org. Chem., 1970, 3961.

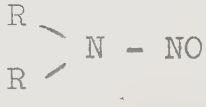
La cétone et le nitrate proviendraient de l'alcool. 41 % de monoxyde d'azote sont consommés mais le rendement en produits obtenus est très faible.

En conclusion, la photolyse de nitrites, source de radicaux alcoxy et de monoxyde d'azote, peut donner lieu à de nombreuses réactions en présence d'une triple ou d'une double liaison ; il est alors souvent difficile de prévoir la structure et les proportions des produits qui en résulteront. Par ailleurs le comportement des radicaux alcoxy vis-à-vis des triples et des doubles liaisons est encore relativement mystérieux.

I-4.5. Addition du radical aminé.

De nombreux composés azotés peuvent donner des radicaux aminés. Ce sont essentiellement les tétrazènes tétrasubstitués :



les dérivés de l'hydroxylamine , les composés N-halogénés et les composés N-nitroso 

La réactivité du radical aminé a fait l'objet de plusieurs revues[50, 117, 118]. STELLA[118], en particulier, a présenté une revue minutieuse de la réactivité du radical aminé dans le cadre des réactions d'addition radicalaire sur la double liaison. La réactivité du radical aminé varie suivant

(117) R. NEALE - Synthesis, 1971, 1,1.
(118) L. STELLA - Thèse d'Etat, Marseille, 1972.

qu'il réagit sous forme protonée, complexée ou neutre. Dirigés respectivement par NEALE aux Etats Unis et MINISCI en Italie, deux groupes de chercheurs ont étudié la réactivité des radicaux aminés protonés et complexés vis-à-vis des oléfines et des acétyléniques. Leurs études ont surtout porté sur la réaction d'addition sur la double liaison(note) ; beaucoup moins de travaux ont été consacrés à la triple liaison(119) en particulier dans le cas du radical aminé complexé.

Les radicaux aminés additionnés sur les alcynes, ont été généralement formés à partir de N-chloroamines secondaires ; un seul exemple d'addition, à partir de composés nitroso, sur une triple liaison est décrit dans la littérature(119-e).

Nous ne nous intéressons donc qu'à la réactivité des radicaux aminés secondaires engendrés dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées : c'est-à-dire soit celles de NEALE en milieu protonant (radical aminé protoné) soit celles de MINISCI en milieu non protonant avec un système oxydo réducteur (radical aminé complexé) soit en milieu non protonant et photolyse (radical aminé neutre).

Nous remarquerons par ailleurs qu'il n'est pas possible d'établir un bilan thermochimique pour ces réactions d'addition puisque les énergies de dissociation carbone-azote sont

Note : Pour les références bibliographiques spécifiques à ces additions voir (118).

(119-a) R. NEALE - J. Am. Chem. Soc., 1964, 86, 5340
-b) R. NEALE - J. Org. Chem., 1967, 3263.
-c) F. MINISCI et R. GALLI - Tet. Let., 1965, 1679.
-d) F. MINISCI, R. GALLI et G. POLINA - Chim. Ind.(Milan) 1965, 47, 736.
-e) Y. CHOW et D. CHANG - Chem. Com., 1971, (1), 64 et 1967, 32, 3263.

mal connues[56, 53] et qu'en particulier aucune donnée ne permet d'estimer celle de la liaison -N-C = .

I-4.5.1 Addition en milieu protonant

Dans les conditions expérimentales de NEALE[119-a et b] le radical aminé est protoné : $R_2\dot{N}H^+$. Le solvant généralement employé est un mélange d'acide acétique 4M en acide sulfurique.

L'addition sur des acétylèniques de N-chloroamines secondaires se produit spontanément sauf sur le tertiobutyle acétylène et sur le chlorure de propargyle. Cette spontanéité dans l'initiation de la coupure de la liaison R_2NH-Cl n'est pas sans rappeler le cas de la liaison RO-Cl lorsque l'on met en présence l'hypochlorite de tertiobutyle et le butyne-2[51] Ce processus d'addition se déroule, d'après NEALE, suivant une séquence radicalaire en chaîne. Il peut être schématisé, en s'inspirant du mécanisme proposé pour les oléfines de la manière suivante :

$$R_2\dot{N}H^+ + -C\equiv C- \longrightarrow R_2\overset{+}{N}H\diagdown C = C\diagup\cdot$$

$$R_2\overset{+}{N}H\diagdown C = C\diagup\cdot + R_2NHCl \longrightarrow R_2\overset{+}{N}H\diagdown C = C\diagup Cl$$

Ce dernier intermédiaire par hydrolyse de la fonction énamine se transforme en aldéhyde ou cétone α chloré[120]

$$R_2\overset{+}{N}HC = C\diagup + {}^-OH \longrightarrow R_2N\,C = C\diagup\diagdown Cl + H_2O$$

$$R_2N\,C = C\diagup\diagdown Cl + H_2O \rightleftharpoons R_2NH + O = C - C\diagup\diagdown Cl\ (H)$$

(120) P. DUHAMEL, L. DUHAMEL, J. POIRIER - Compt. Rend., 1970, 270, 957 et références citées.

Les énamines α chlorés sont des composés très instables lorsqu'ils ne sont pas stabilités par conjugaison avec un système π.(121)

Deux types de réaction sont en compétition au cours de cette addition du radical aminé protoné :

a) une chloration électrophile qui résulte de l'attaque de Cl^+ sur la triple liaison. Les produits des réactions des exemples n° 4, 5 et 6 (Tableau VII) pourraient être dûs à cette chloration électrophile.

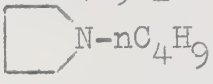
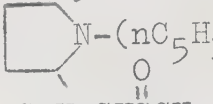
b) une réaction d'arrachement d'hydrogène inter ou intramoléculaire. Une des caractéristiques duradical aminé protoné est qu'il ne donne pas d'arrachement d'hydrogène allylique car il s'additionne plus facilement sur la double liaison. Il est donc remarquable que des produits résultant d'un arrachement intermoléculaire d'hydrogène propargylique puissent être observées avec des alcynes (exemple n° 4, Tableau VII). Lorsqu'un des groupements R porté par le radical aminé protoné $R_2\dot{N}H^+$ est assez long pour donner une réaction d'arrachement d'hydrogène intramoléculaire (réaction d'HOFFMANN-LOEFFLER-FREYTAG) cette réaction prend le pas sur l'addition intermoléculaire sur une double ou une triple liaison (exemple n° 2 et 3).

Les réactions de dismutation ou de combinaison de radicaux aminés protonés sont négligeables en raison des répulsions électrostatiques entre les deux radicaux chargés positivement.

(121) S. HUANG et M. LESSARD - J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 2432.

TABLEAU VII

REACTIONS ENTRE DES CHLOROAMINES ET DES ACETYLENIQUES DANS L'ACIDE ACETIQUE-ACIDE SULFURIQUE A 30°C SOUS AZOTE[119-a,b]

Exemple	N-chloroamine	Acétylénique	Catalyse	Temps en min	Produits	Rdt
1	$(C_2H_5)_2NCl$	$nC_4H_9C{\equiv}CH$	non	90	$nC_4H_9\underset{Cl}{C}HCH{=}O$	45
2	$(nC_4H_9)_2NCl$	$nC_4H_9C{\equiv}CH$	non	60	$nC_4H_9\underset{Cl}{C}HCH{=}O$	37
					$(nC_4H_9)_2NH$	89
						4
3	$(nC_5H_{11})_2NCl$	$nC_4H_9C{\equiv}CH$	non	70	$(nC_5H_{11})_2NH$	25
						52
4	$(C_2H_5)_2NCl$	$C_2H_5C{\equiv}CC_2H_5$	non	35	$C_2H_5\underset{Cl}{C}HC(=O)CH_3$	59
					$C_2H_5CH_2C(=O)C_2H_5$	3
					$C_2H_5C{\equiv}C\underset{Cl}{C}HCH_3$	4
5	$(C_2H_5)_2NCl$	$nC_3H_7C{\equiv}CCH_3$	non	75	$nC_3H_7\underset{Cl}{C}HC(=O)-CH_3$	33
					$nC_3H_7C(=O)\underset{Cl}{C}HCH_3$	29
6	$(nC_4H_9)_2NCl$	$C_6H_5C{\equiv}CH$	non	8	$C_6H_5C(=O)CH_3$	59
					$C_6H_5C(=O)CH_2Cl$	23
7	$(C_2H_5)_2NCl$	$(CH_3)_3CC{\equiv}CH$	hν	22	$(CH_3)_3C\underset{Cl}{C}HCH{=}O$	60
8	$(C_2H_5)_2NCl$	$HC{\equiv}CCH_2Cl$	hν	90	pas de réaction	

I-4.5.2. Addition en milieu non protonant avec un système oxydo réducteur

Les travaux de MINISCI et de ses collaborateurs sur la réactivité du radical aminé ont fait l'objet d'un nombre impressionnant de publications mais très peu d'entre elles concernent son comportement vis-à-vis des triples liaisons[119-c -d]. Ces auteurs, dans leur études de l'addition sur les oléfines, mentionnent que les radicaux aminés formés par des systèmes oxydoréducteurs dans le méthanol s'additionnent facilement aux liaisons acétyléniques.

Du point de vue synthétique, cette réaction ne se prête pas, comme en milieu protonant, à l'obtention de produits d'amination. En effet, l'énamine qui se forme n'est pas isolable dans les conditions opératoires ; elle s'hydrolyse en un composé carbonylé.

Il est intéressant de noter que l'addition de la N-chloro pipéridine sur le phényl acétylène, dans le méthanol en présence du système redox Fe^{++}, Fe^{+++}, conduit à 41 % d'α chlorophényl acétaldéhyde ($C_6H_5CH\ CH=O$) ; ce composé correspond à une addition sur le carbone Cl non substitué de la triple liaison (addition KHARASCH) alors que l'addition en milieu acide (Tableau VII, exemple n° 6), qui conduit à la chloroacétophénone, implique une attaque ionique.

Le mécanisme de l'addition sur une triple liaison en présence d'un couple oxydoréducteur (Cu^{+}, Cu^{2+} ; Fe^{2+}, Fe^{3+} ; Ti^{3+}, Ti^{4+}) dans le méthanol, par analogie avec les oléfines[122], ne serait pas un mécanisme radicalaire en chaîne mais relèverait d'un processus radicalaire d'oxydo réduction schématisable ainsi :

(122) F. MINISCI et R. GALLI - Chim. Ind.,(Milan), 1963, 45, 1400.

$$R_2NCl + M^+ \longrightarrow R_2N^\bullet + (MCl)^+$$

$$R_2N^\bullet + -C\equiv C- \longrightarrow R_2N-C=\dot{C}-$$

$$R_2N-C=\dot{C}- + (MCl)^+ \longrightarrow R_2N-C=C- + M^+$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad Cl$$

Si le radical impliqué dans cette réaction était vraiment neutre et libre, il aurait tendance à se dismuter et à arracher des hydrogène propargyliques, plus réactifs que les allyliques qui eux sont arrachés[118] en présence d'un radical neutre.

Par ailleurs plusieurs analogies entre le comportement du radical aminé obtenu dans les conditions de NEALE et celui obtenu dans les conditions de MINISCI permettent de penser que ces deux espèces de radicaux, protonée ou complexée, présentent des caractéristiques qui rendent leur réactivité semblable.

NEALE, propose comme explication, la possibilité d'un complexe ion métal-radical aminé ou d'une protonation par le milieu faiblement acide (généralement alcool ou acide acétique-eau) qui mobiliserait le doublet libre de l'azote dans le radical dit complexé. Il semble actuellement que seule la première explication soit bonne[118].

I-4.5.3 Addition en milieu non protonant par initiation photochimique.

D'après les travaux de NEALE[123] le radical aminé en milieu neutre (CCl_4, benzène, cyclohexane, etc...) ne s'additionne ni sur les doubles liaisons ni sur les triples liaisons. De même, l'arrachement radicalaire d'hydrogène ne se fait pas intramoléculairement[124] comme dans la réaction d'HOFFMAN-

(123) R. NEALE, N. MARCUS et R. SCHEPERS - J. Am. Chem. Soc., 1966, 88, 3051.

(124) R. NEALE, M. WOLSH et W. MARCUS - J. Org. Chem., 1965, 3683.

LOEFFLER-FREYTAG alors que ce radical aminé neutre, très électron accepteur est un bon arracheur d'hydrogène[118]. Très peu d'études ont été consacrées à la réactivité de ce type de radical. Il semble qu'il ait tendance à se dismuter[125] :

$$2\ R\ CH_2\ \underset{\underset{R}{|}}{N^\bullet} \longrightarrow R\ CH_2\ \underset{\underset{R}{|}}{NH} + R\ CH = N - R$$

En particulier dans la tétrachlorure de carbone, NEALE[123] n'observe que la formation de sel d'ammonium :

$$(n\ C_4H_9)_2\ N\ Cl \xrightarrow[h\nu]{CCl_4} (n\ C_4H_9)_2\overset{+}{N}H_2\ Cl^-$$

quartz-immersion

suivant les séquences réactionnelles suivantes :

$$(n\ C_4H_9)_2\ N\ Cl \xrightarrow[CCl_4]{h\nu} (n\ C_4H_9)_2\ N^\bullet + Cl^\bullet$$

$$2(n\ C_4H_9)_2N^\bullet \longrightarrow (n\ C_4H_9)_2\ NH + n\ C_4H_9N = CH\ C_3H_7$$

$\downarrow$ hydrolysé

$$Cl^\bullet + RH \longrightarrow HCl + R^\bullet$$

$$(n\ C_4H_9)_2NH + HCl \longrightarrow (n\ C_4H_9)_2\overset{+}{N}H_2\ Cl^-$$

ou $(n\ C_4H_9)_2NCl + HCl \longrightarrow (n\ C_4H_9)_2NH + Cl_2$

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} Cl^\bullet \xrightarrow[RH]{} HCl + R^\bullet$$

D'après STELLA[118], le caractère électron accepteur du radical aminé diminurait lorsqu'on passe du radical aminé protoné au radical complexé puis au neutre. Le radical aminé protoné aurait un caractère électron accepteur semblable à celui du radical alcoxy[103]. Ces différences de polarité seules ne permettent

(125-a) B. COWLEY et W. WATERS - J. Chem. Soc., 1961, 1228
-b) D. MACKAY et W. WATERS - J. Chem. Soc.(C), 1966, 813
-c) J. WATSON - J. Chem. Soc., 1956, 3677.
-d) S. WAWZONEK et J. NORDSTON - J. Org. Chem., 1962, 3726.

pas d'expliquer les comportements différents du radical aminé vis-à-vis des triples liaisons, sauf dans le cas du radical aminé protoné où nous nous trouverions dans la même situation que pour le radical alcoxy.

I-5. CYCLISATION RADICALAIRE PAR ADDITION SUR UNE DOUBLE OU UNE TRIPLE LIAISON

Le processus de cyclisation, s'il met en présence sur un même substrat, les mêmes réactifs que lors d'une addition intermoléculaire, n'en est pas pour autant identique. Le fait que les deux agents de la réaction soient sur la même molécule implique de nouvelles interactions et modifie le déroulement cinétique. Ces modifications sont caractéristiques de la plupart des réactions intramoléculaires ioniques ou radicalaires. Leur connaissance est très importante tant en chimie qu'en biochimie puisque les réactions intramoléculaires s'apparentent au processus de catalyse et à l'enzymologie[126].

I-5.1 Caractéristiques des réactions intramoléculaires[59]

Pour mieux comprendre le déroulement des réactions intramoléculaires il est intéressant d'essayer de répondre à deux questions :

- à quelle variation de vitesse, due à la proximité des réactifs sur le même substrat, peut-on s'attendre ?
- quels facteurs provoquent cette variation ?

Considérons une réaction intermoléculaire mettant en jeu les réactifs A et B :

$$A + B \xrightarrow{k_a} C \qquad (1)$$

supposons que ces deux réactifs soient sur le même substrat :

$$\overset{\frown}{AB} \xrightarrow{k_{cy}} D_{cycle} \qquad (2)$$

Une comparaison des vitesses des réactions de A et B

(126) W. JENCKS - Catalysis in Chemistry and Enzymology, Mc Graw Hill, N.Y., 1969, p. 7 à 30

dans (1) et (2) est difficile puisque la vitesse v_1 de la réaction (1) est normalement bimoléculaire avec $v_1 = k_a(A)(B)$, alors que la réaction intramoléculaire (2) est monomoléculaire d'où $v_2 = k_{cy}(\widehat{AB})$, k_a et k_{cy} sont exprimées respectivement en l mole^{-1} s^{-1} et en s^{-1}.

Le rapport k_{cy}/k_a a la grandeur d'une molarité (mole l^{-1} ou M).

Si par exemple, ce rapport est égal à 10, la constante du pseudo premier ordre d'une solution diluée de A avec 10 M B sera égale à la constante de vitesse du premier ordre, pour la réaction intramoléculaire de $\widehat{AB}$. Le rapport k_{cy}/k_a peut être considéré comme une estimation de la concentration effective de B dans le voisinage de A dans la molécule $\widehat{AB}$. Ce raisonnement simpliste permet de visualiser le phénomène d'accélération dû à la proximité des réactifs sur le même substrat. A la limite, A ne peut être que complètement entouré par les molécules du réactif B. Donc si la constante de vitesse d'une réaction intramoléculaire est beaucoup plus grande que la réaction du pseudo premier ordre envisageable (ou si le nombre de molécules de B autour de A est aberrant), ce rapport surprenant signifie que des facteurs autres qu'un simple effet local de concentration, doivent être invoqués pour expliquer le phénomène d'accélération.

I-5.1.1. Entropie d'activation

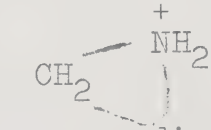
Du point de vue thermodynamique, l'augmentation de la "concentration locale" provoque une augmentation des fréquences de collisions ce qui correspond à une modification de l'entropie d'activation.

Pour des solutions aqueuses, on a calculé que le réactif A est complètement entouré par les molécules de B lorsque le rapport atteint 55 M. Cette valeur correspond à une entropie égale à 8 u.e. soit 2,4Kcal./mole à 25°C[126]. Dans le cas de la lactonisation en catalyse acide de l'acide

hydroxy-4 butanoïque, le facteur de fréquence est égal à 10^9 dans l'eau soit mille fois plus grand que celui pour la réaction d'estérification intermoléculaire[127].

Entre les réactions d'arrachement d'hydrogène inter et intramoléculaire[51] par un radical alcoxy, on a $k_{cy}/k_a = 600$ M.

Considérons maintenant la différence d'entropie d'activation entre deux réactions intramoléculaires.

Pour la réaction $X\text{-}(CH_2)_n\text{-}NH_2 \longrightarrow$  X^-, les valeurs des facteurs de fréquence A de l'équation d'ARRHENIUS augmente lorsque n diminue de 5 à 2. Dans l'eau, elles passent approximativement de 10^{12} à 10^{15} s^{-1} [128].

Dans le cas d'une cyclisation par addition d'un radical sur une double ou une triple liaison, il n'existe pas de données d'entropie d'activation. Toutefois, dans la mesure où, au cours de ces cyclisations, l'état de transition de l'étape d'addition du radical ressemble à l'état final, il peut être utile de comparer les différences d'entropie standard entre les cycles susceptibles de se former pour se faire une idée de la différence d'entropie d'activation mise en jeu lors de la fermeture de ces cycles.

La différence d'entropie standard entre un cycle thiacyclohexanique (ΔS°_6) et un cycle thiacyclopentanique (ΔS°_5) a été calculée par une étude de distributions de configurations pour les fermetures de l'un et l'autre de ces cycles[130]. La valeur ainsi estimée $\Delta S = \Delta S^\circ_5 - \Delta S^\circ_6 = +5{,}4$ u.e., et celle mesurée expérimentalement (+ 6 u.e.) sont en bon accord.

(127) S. WINSTEIN et E. GRUNWALD - J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 828.

(128) G. SALOMON - Helv. Chim.Acta, 1933, K, 1361.

(129) F. WESTHEIMER et L. INGRAHAM - J. Phys.Chem.,1956, 60, 1668.

(130) A. COTTON et F. HARRIS - J. Phys. Chem., 1956, 60, 1451.

Un tel calcul permet d'évaluer la distribution, dans les courts enchaînements, des distances début ~~~ fin de chaîne Il chiffre en densité de probabilité, la possibilité pour les deux bouts de la chaîne d'être séparés par une distance convenable pour que lecycle se forme. Le choix de cette distance arbitraire ne modifie pas sensiblement les résultats. Pour la fermeture d'un cycle soufré, le domaine compris entre 1,6 et 2,4 Å a été retenu pour la formation de la liaison carbone-soufre. Les densités de probabilité calculées sont les suivantes :

Fermeture d'un cycle à	densité de probabilité
5 chaînons	0,09
6 chaînons	0,062
7 chaînons	0,065
8 chaînons	0,063

Toutefois, la perte de certaines rotations internes dans le substrat lors de la formation de l'état de transition va à l'encontre de l'effet favorable dû à la proximité des réactifs au cours de la cyclisation d'une chaîne moléculaire flexible. En solution, ces libertés de rotation et de translation étant déjà réduites par les molécules de solvant, cet effet est moins important qu'en phase gazeuse. Pour le cyclohexane par exemple, l'entropie standard est de 21 unités inférieures à celle de son isomère à chaîne ouverte l'hexène-1 en phase gazeuse[129]. En solution, cette valeur ne serait plus que de 3,7 u.e. et pour un cycle à cinq chaînons de 11,6 u.e.[129].

Dans la mesure où la différence d'entropie standard des cycles susceptibles de se former reflète la différence d'entropie d'activation mise en jeu pour la fermeture de ces cycles, il ne semble pas, à priori, que les variations d'en-

tropie d'activation entre la fermeture d'un cycle à cinq chaînons et celle d'un cycle à six chaînons puissent être considérées comme identiques. En corollaire, si on suppose cette différence $\Delta S^{\neq}_5 - \Delta S^{\neq}_6$ de l'ordre de 5 à 8 u.e., elle représente de 1,5 à 2,4 Kcal/mole à 25°C.

I-5.1.2 Entropie d'activation - Constantes de vitesse

Au cours d'une réaction intramoléculaire, l'entropie d'activation n'est pas la seule caractéristique extra-thermodynamique modifiée ; l'enthalpie d'activation l'est aussi. Mais il est plus difficile de chiffrer les variations de cette dernière car elles peuvent être attribuées à de nombreux effets[63].

a) aux interactions dues au fait que les réactifs doivent prendre une orientation correcte pour former la liaison "cyclisante ". Ces interactions sont de nature stérique (répulsion de Van der Walls) entre les atomes ou les groupements d'atomes au cours de l'approche des réactifs. En outre, suivant l'enchaînement conformationnel de la molécule dans l'état de transition, les interactions de PITZER sont plus ou moins importantes.

b) aux interactions de nature électrostatique qui peuvent être différentes en intensité et en direction.

c) à l'importance du recouvrement électronique nécessaire pour atteindre l'état de transition, qui dépend de la longueur et de la rigidité de l'enchaînement essentiellement.

L'intensité de chacun de ces effets est fonction de la position des réactifs dans chaque molécule cyclisable. Expérimentalement il est souvent impossible d'estimer leur importance relative car ils se séparent difficilement.

Certains facteurs comme la longueur de l'enchaînement, un groupement gem diméthyle dans la chaîne par exemple, influencent à la fois l'entropie et l'enhalpie d'activation.

En conclusion, une réaction intramoléculaire n'est pas toujours favorisée par rapport à un processus analogue bimoléculaire. Les facteurs déterminants sont la possibilité pour les deux centres réactifs de la molécule de pouvoir se rapprocher assez près sans une grande nécessité d'énergie et une fréquence de rapprochement assez grande. C'est ainsi que l'enthalpie d'activation mais aussi l'entropie d'activation seront plus élevés pour la formation d'un petit cycle (3 à 4 chaînons) que pour la formation d'un cycle à 5 ou 6 chaînons. Les vitesses de lactonisation, par exemple, dépendent de la combinaison de ces deux facteurs (Tableau VIII).

TABLEAU VIII

VITESSE DE LACTONISATION(59)

$$BR(CH_2)_nCOO^- \longrightarrow (CH_2)_n\text{-}C(=O)\text{-}O + Br^-$$

Acide	$\Delta H^{\neq}$	$\Delta S^{\neq}$	k en mm^{-1}	Nbre de chaînons du cycle
$CH_3CH(Br)COOH$ (n=1)	29,7	11	$2,5.10^{-5}$	3
$BrCH_2CH_2COOH$ (n=2)	28,7	13	$2,1.10^{-4}$	4
$CH_3CH_2CH_2CH(Br)COOH$ (n=1)	29,2	10	$3,3.10^{-5}$	3
$CH_3CH_2CH(Br)CH_2COOH$ (n=2)	27,1	12	$2,1.10^{-3}$	4
$CH_3CH(Br)CH_2CH_2COOH$ (n=3)	22,2	11	0,33	5

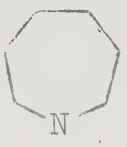
D'une façon générale, lorsque la taille du cycle croit (supérieure à 5 et 6 chaînons) la constante de vitesse décroit non pas parce que l'enthalpie d'activation augmente mais parce que le facteur de fréquence ou l'entropie d'activation diminue.

La réaction de cyclisation d'une série d'halogénoamines peut servir d'exemple à cette constatation (Tableau IX).

TABLEAU IX

CYCLISATIONS DE BROMOAMINES(131)

$$NH_2(CH_2)_nCH_2Br \longrightarrow (CH_2)_n \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ + \\ NH_2 \end{matrix} Br^-$$

n	k en s^{-1}	cycle	Nbre de chaînons
1	$6,0.10^{-4}$		3
2	$0,08.10^{-4}$		4
3	5000.10^{-4}		5
4	80.10^{-4}		6
5	$0,1.10^{-4}$		7

Une comparaison quantitative des arrachements d'hydrogène intra et intermoléculaire par le radical alcoxy fait apparaître une enthalpie d'activation plus élevée de 2,5 Kcal/mole, pour la réaction intramoléculaire(132). Cette augmentation peut être attribuée à l'énergie stérique impliquée dans la formation

(131) R. BRESLOW - Mecanismes des réactions organiques, Ediscience, Paris, 1970, p. 88.

(132) L. ENDRENYI et D. LE ROY - J. Phys. Chim., 1966, 70, 4081.

du complexe cyclique à cinq ou six chaînons lors de l'arrachement intramoléculaire[132]. Mais cet arrachement intramoléculaire reste tout de même favorisé car un facteur de fréquence ou son entropie d'activation est beaucoup plus élevée. WALLING[51] signale que dans le cas du radical alcoxy pour la réaction :

la concentration effective en hydrogène porté par le carbone 4 est de 600 M.

En général, le processus intramoléculaire est favorisé par rapport à un processus intermoléculaire lorsqu'on augmente la dilution des réactifs.

Toutefois, si la dilution facilite l'addition intramoléculaire d'un radical sur une triple ou une double liaison en limitant le processus de polymérisation par addition intermoléculaire, elle défavorise l'étape de transfert lorsque celle-ci est une réaction bimoléculaire avec une autre molécule de substrat.

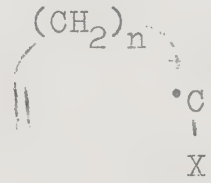
La cyclisation radicalaire idéale serait celle qui se déroulerait entièrement dans une "cage de solvant", l'atome ou le groupement transferrable restant toujours à proximité du radical qui se cyclise. En principe le solvant ne devrait pas intervenir dans le processus radicalaire. S'il participe à l'étape de transfert il ne peut que favoriser la réaction de cyclisation à moins que le radical solvant formé n'en pertube ensuite le déroulement.

I-5.2 Cyclisation par addition d'un radical carboné

I-5.2.1. Cyclisation par addition sur une double liaison éthylénique.

Récemment BECKWITH[133] a passé en revue les réactions de cyclisation par addition intramoléculaire d'un radical libre sur une double liaison éthylénique. En outre deux revues de JULIA[4-a et 134] concernent plus particulièrement la cyclisation par addition d'un radical carboné sur une double liaison. C'est pourquoi nous nous contenterons de réaumer les principaux enseignements qui en découlent plutôt que de récapituler les exemples de cyclisation.

Un peu avant 1960, JULIA et ses collaborateurs[135] ont entrepris l'étude des cyclisations radicalaires des cyano esters et des diesters éthyléniques. Jusqu'alors inexploité, ce type de réaction permit d'envisager de nouvelles possibilités synthétiques.



X = CN ou $CO_2C_2H_5$
Y = $CO_2C_2H_5$

Le mécanisme de ces cyclisations et les facteurs qui influencent l'orientation de l'addition du radical carboné sur la double liaison sont actuellement bien connus[136]. Ce travail peut servir de modèle ou guider des recherches semblables sur d'autres types de cyclisations radicalaires.

(133) A. BECKWITH - Special publication n° 24, Chem. Soc., London, 1970, 239.

(134) M. JULIA - Acc. Chem. Res., 1971, 4, 386.

(135) M. JULIA, J-M SURZUR et L. KATZ - Compt. Rend., 1960, 251, 1030.

(136) M. JULIA et M. MAUMY - Bull. Soc. Chim., 1969, 2415 à 2434.

du complexe cyclique à cinq ou six chaînons lors de l'arrachement intramoléculaire[132]. Mais cet arrachement intramoléculaire reste tout de même favorisé car un facteur de fréquence ou son entropie d'activation est beaucoup plus élevée. WALLING[51] signale que dans le cas du radical alcoxy pour la réaction :

la concentration effective en hydrogène porté par le carbone 4 est de 600 M.

En général, le processus intramoléculaire est favorisé par rapport à un processus intermoléculaire lorsqu'on augmente la dilution des réactifs.

Toutefois, si la dilution facilite l'addition intramoléculaire d'un radical sur une triple ou une double liaison en limitant le processus de polymérisation par addition intermoléculaire, elle défavorise l'étape de transfert lorsque celle-ci est une réaction bimoléculaire avec une autre molécule de substrat.

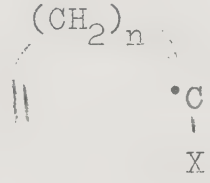
La cyclisation radicalaire idéale serait celle qui se déroulerait entièrement dans une "cage de solvant", l'atome ou le groupement transferrable restant toujours à proximité du radical qui se cyclise. En principe le solvant ne devrait pas intervenir dans le processus radicalaire. S'il participe à l'étape de transfert il ne peut que favoriser la réaction de cyclisation à moins que le radical solvant formé n'en pertube ensuite le déroulement.

I-5.2 Cyclisation par addition d'un radical carboné

I-5.2.1. Cyclisation par addition sur une double liaison éthylénique.

Récemment BECKWITH[133] a passé en revue les réactions de cyclisation par addition intramoléculaire d'un radical libre sur une double liaison éthylénique. En outre deux revues de JULIA[4-a et 134] concernent plus particulièrement la cyclisation par addition d'un radical carboné sur une double liaison. C'est pourquoi nous nous contenterons de résumer les principaux enseignements qui en découlent plutôt que de récapituler les exemples de cyclisation.

Un peu avant 1960, JULIA et ses collaborateurs[135] ont entrepris l'étude des cyclisations radicalaires des cyano esters et des diesters éthyléniques. Jusqu'alors inexploité, ce type de réaction permit d'envisager de nouvelles possibilités synthétiques.



X = CN ou $CO_2C_2H_5$
Y = $CO_2C_2H_5$

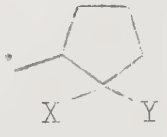
Le mécanisme de ces cyclisations et les facteurs qui influencent l'orientation de l'addition du radical carboné sur la double liaison sont actuellement bien connus[136]. Ce travail peut servir de modèle ou guider des recherches semblables sur d'autres types de cyclisations radicalaires.

(133) A. BECKWITH - Special publication n° 24, Chem. Soc., London, 1970, 239.
(134) M. JULIA - Acc. Chem. Res., 1971, 4, 386.
(135) M. JULIA, J-M SURZUR et L. KATZ - Compt. Rend., 1960, 251, 1030.
(136) M. JULIA et M. MAUMY - Bull. Soc. Chim., 1969, 2415 à 2434.

Les résultats expérimentaux en série δ éthylénique sont explicables en envisageant que l'étape d'addition intramoléculaire duradical carboné porteur de groupements CN et $CO_2C_2H_5$ est réversible. La température et le pouvoir donneur d'hydrogène du solvant rendent plus ou moins important ce phénomène de réversibilité qui, par ailleurs, a été démontré par le réarrangement des mêmes radicaux intermédiaires cycliques préparés indépendamment à partir de peresters. Cette réversibilité est attribuée à deux facteurs :

- à la stabilisation duradical non cyclisé par les groupements X et Y.
- aux interactions stériques dans l'état de transition des cyclisations.

Expérimentalement l'énergie libre d'activation de la cyclisation vers le radical cyclopentanique (CP$^\bullet$) est inférieure à celle de la cyclisation vers le radical cyclohexanique (CH$^\bullet$) alors que la stabilité des radicaux formés est dans l'ordre inverse[137].



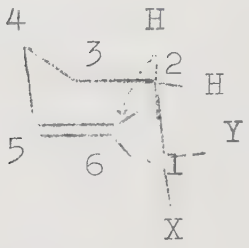
CP$^\bullet$

CH$^\bullet$

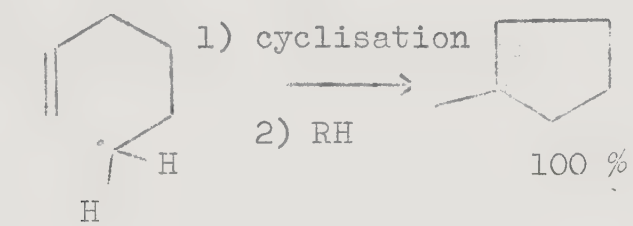
Deux phénomènes sont invoqués pour expliquer l'énergie libre d'activation inférieure de la cyclisation à cinq chaînons (addition anti KHARASCH) :

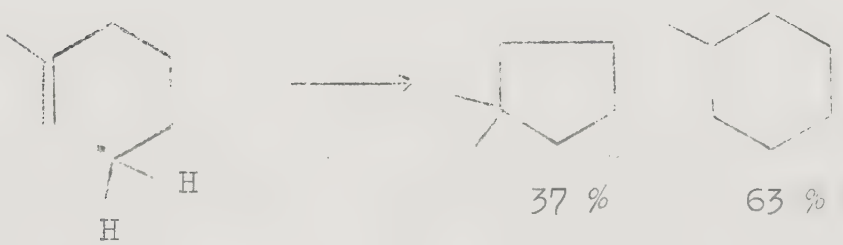
- le nombre de conformations conduisant à ce cycle est peut être plus élevé.
- des effets stériques dans l'état de transition défavorisant le cycle à six chaînons dont la formation nécessite une énergie d'activation plus importante. Il s'agit d'interactions entre les atomes ou les groupements portés par le carbone terminal de la double liaison et les hydrogènes du carbone n° 2.

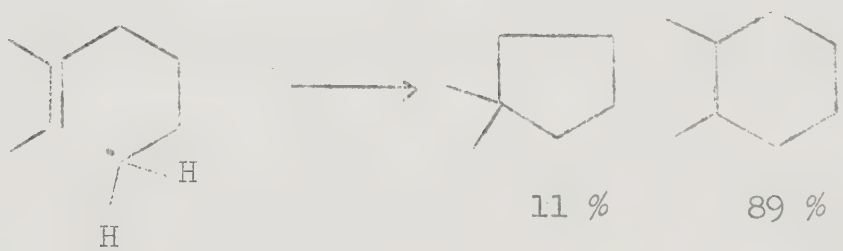
(137-a) A. GLASEBROOK et W. GLONELL - J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 1717.
-b) H HART et D. WYMAN - J. Am.Chem.Soc.,1959, 81, 4891.



Ces travaux de JULIA et de ses collaborateurs permettent de rendre compte du comportement "anormal" (addition anti KHARASCH) du radical héxène-5 yle-1 qui se cyclise exclusivement à cinq chaînons avec une étape d'addition intramoléculaire irréversible[138-a]. Il est toutefois plus difficile de rendre compte de la formation importante de cycle à six chaînons lorsque la double liaison est substituée par un ou deux groupements méthyles[134].





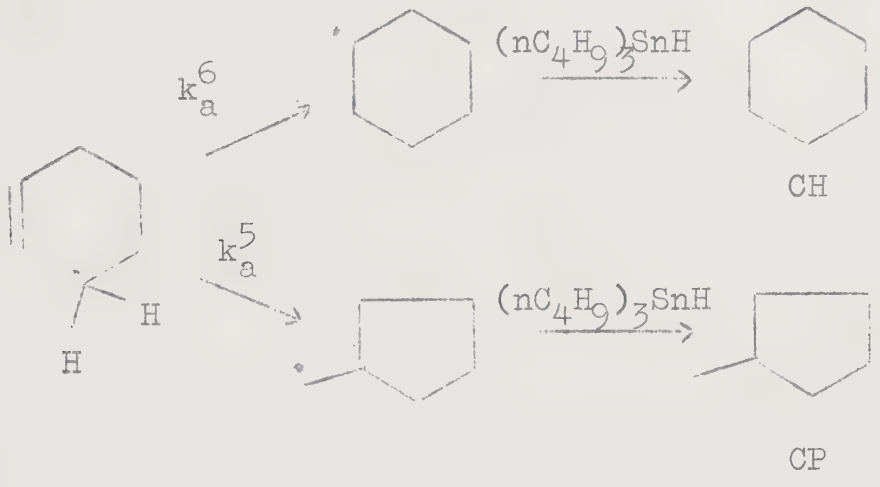


(138-a) R. LAMB, P. WAYERS et M. TONEY - J.Am.Chem.Soc.,1963, 85, 3483.

-b) C. WALLING et M. PEARSON - J. Am.Chem.Soc., 1964,86, 2262.

-c) C. WALLING, J. COOLEY, A. PONARAS et E. RACAH - J.Am. Chem.Soc., 1966, 88, 5361.

On peut appliquer à la réaction irréversible de cyclisation du radical hexène-5 yle-1 :



les équations 8 et 9 (§ I-4.2.8.). Etant donné que seules des traces de cycle cyclohexanique (CH) sont détectées aux environs de 60°C, on trouve approximativement :

$$\Delta G^{\neq}_{CH} - \Delta G^{\neq}_{CP} \simeq 3\text{-}4 \text{ Kcal/mole}$$

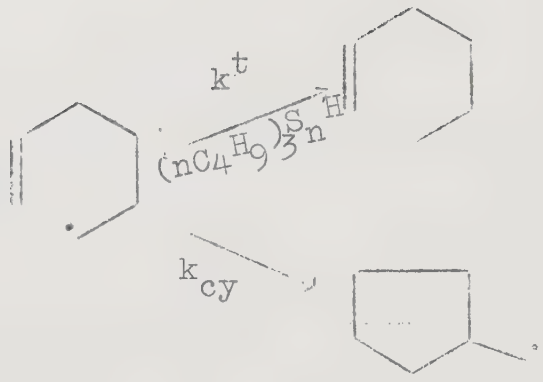
Si la différence des entropies d'activation $\Delta S^{\neq}_{CP} - \Delta S^{\neq}_{CH}$ est de l'ordre de 5 u.e., à 60°C on obtient :

$$\Delta H^{\neq}_{CH} - \Delta H^{\neq}_{CP} \simeq 1 \text{ à } 3 \text{ Kcal/mole}$$

Cette valeur approximative de la différence des enthalpies d'activation donne une indication de l'ordre de grandeur des interactions minimales qui se produisent dans les états de transition lors de la formation des cycles à six et cinq chaînons.

La constante de vitesse de la cyclisation irréversible du radical héxène-5 yle-1 a été calculée indirectement à partir de la constante d'arrachement d'hydrogène de ce radical sur l'hydrure de tributyl étain[139] :

(139) D. CARLSSON et K. INGOLD - J.Am.Chem.Soc.,1968,90, 7047.



On a $\frac{k_{cy}}{k_t}$ = 0,1 mole/l à 40°C et $k_t = 1,10^6$ l/mole s à 25°C

d'où $k_{cy} = 1,10^5 s^{-1}$ à 25°C

A titre de comparaison la constante de vitesse de l'addition intermoléculaire d'unradical éthyle sur l'heptène-1 est de l'ordre de 10^3 l/mole s) 40°C[140].

Le rapport $\frac{k_{cy}}{k_a}$ est de l'ordre de 100 M, donc le seul effet de concentration ne peut être invoqué pour expliquer la vitesse beaucoup plus rapide de la réaction intramoléculaire.

I-5.2.2 Cyclisation par addition sur une triple liaison acétylénique.

Les cyclisations de composés acétyléniques par addition intramoléculaire d'un radical carboné sur la triple liaison ont été encore très peu étudiées. Comme pour les éthyléniques, JULIA et ses collaborateurs[141] ont fait les premiers

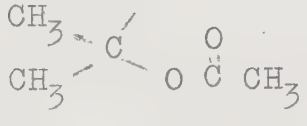
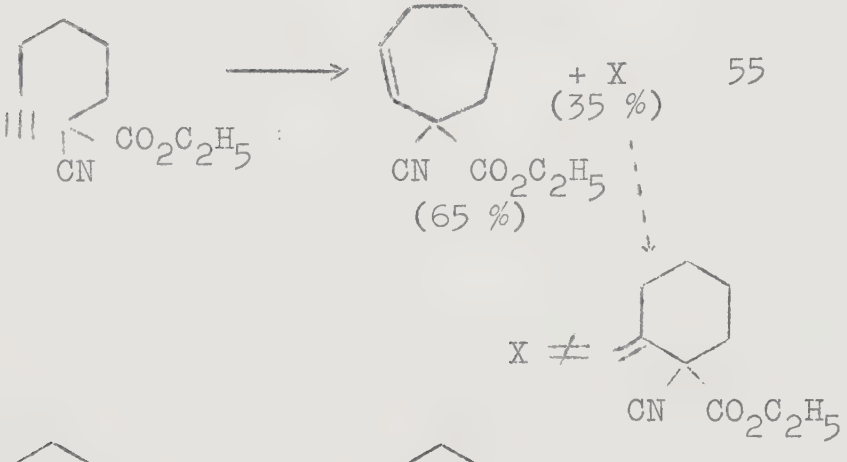
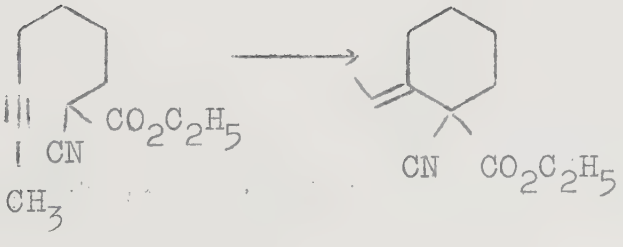
(140) D. JAMES et T. OGAWA - Can. J. Chem.,1965,43, 640.
(141) M. JULIA et C. JAMES - Com. Rend., 1962, 255, 959.

pas pour explorer ce nouveau type de cyclisation. Les résultats obtenus ont été discutés dans la première revue de JULIA sur les cyclisations radicalaires[4-a] et dans sa revue sur la chimie radicalaire des acétyléniques[52].

Les travaux de JULIA concernent les cyano esters acétyléniques placés dans les mêmes conditions expérimentales que leurs homologues éthyléniques, c'est à dire à haute dilution dans le cyclohexane à reflux (81 °C) en présence de peroxyde de benzoyle (Tableau X).

TABLEAU X

CYCLISATION RADICALAIRE DE CYANO-ESTERS ACETYLENIQUES

Expérience :		Rdt	Ref.
1	R = H	27	(4-a)
2	R = CH_3	63	(4-a)
3	R = 	59	(4-a)
4		55	(4-a)
5		?	(52)

La cyclisation à cinq chaînons en série acétylénique est peut être due au fait que la distance entre le radical et le carbone acétylénique terminal est trop grande[4-a]. Elle pourrait être due aussi à un contrôle cinétique de la cyclisation mais aucune étude de réversibilité n'a été faite.

Les produits obtenus à partir du cyano-2 octyne-7 oate d'éthyle (expérience 4) et du cyano-2 nonyne-7 oate d'éthyle (expérience 5) sont quelque peu inattendus. L'expérience 4 en particulier est le premier exemple de cyclisation à sept chaînons par addition intramoléculaire lorsque la cyclisation à six et sept chaînons est possible . En série éthylénique, le composé homologue, le cyano-2 octène-7 oate d'éthyle, conduit exclusivement au cycle à six chaînons.

On peut s'étonner qu'à partir de ces premiers résultats intéressants avec un radical carboné stabilisé, les réactions d'addition intramoléculaire de radicaux carbonés sur des triples liaisons n'aient fait l'objet jusqu'à présent que d'un nombre d'études très restreint. Les seuls travaux connus faisant intervenir des radicaux carbonés non stabilisés ne concernent que des triples liaisons disubstituées.

En fait, parmi ces travaux, seuls ceux de CRANDALL et KEYTON[142] que nous discuterons en premier lieu, constituent un exemple non ambigu de possibilité de cyclisation par addition intramoléculaire sur une triple liaison acétylénique du point de vue synthétique.

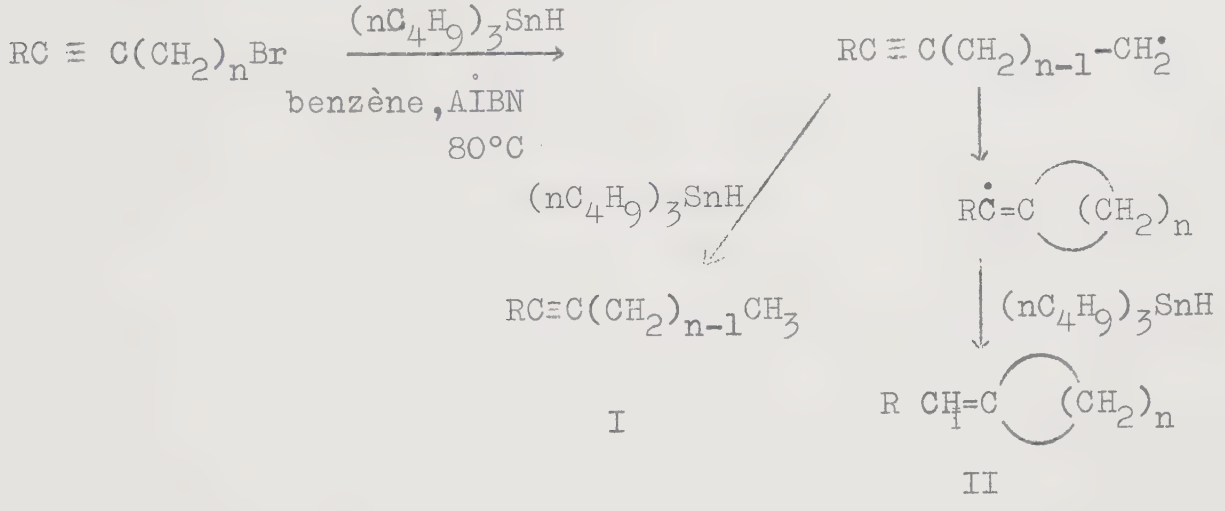
Nous examinerons ensuite d'autres études de réactions de cyclisation avec des acétyléniques pour lesquelles, d'après leurs auteurs, un mécanisme radicalaire est possible ou probable .

a) Travaux de CRANDALL et KEYTON $RC \equiv C(CH_2)_nX + (nC_4H_9)_3SnH$

Ces auteurs[142] ont essayé de cycliser une série de

(142) J. CRANDALL et D. KEYTON - Tet. Let., 1969, 1653.

bromures acétyléniques en les faisant réagir avec l'hydrure de tributyl étain. Il semble hors de doute qu'il se forme dans ces conditions des radicaux carbonés qui évoluent suivant le schéma réactionnel suivant :



Les produits I et II sont obtenus avec des rendements variant entre 85 et 100 %. Les résultats de ces essais de cyclisation sont rassemblés dans le Tableau XI.

TABLEAU XI

ESSAIS DE CYCLISATION DES RADICAUX $RC{\equiv}C(CH_2)_{n-1}-\dot{C}H_2$

n	Radical	Produits formés % relatifs(a) I	II(cycle)	
2	$C_6H_5C{\equiv}C\ CH_2\ \dot{C}H_2$	99	-	
3	$C_6H_5C{\equiv}C\ CH_2CH_2\dot{C}H_2$	99	-	
4	$C_6H_5C{\equiv}C\ CH_2CH_2CH_2\dot{C}H_2$	-	99	5 Chaînons
	$\dot{n}C_5H_{11}C{\equiv}C\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ \dot{C}H_2$		99	
5	$C_6H_5C{\equiv}C\ CH_2CH_2CH_2CH_2\dot{C}H_2$	50	50(b)	6 Chaînons
		25	75	
	$nC_5H_{11}C{\equiv}C\ CH_2CH_2CH_2CH_2\dot{C}H_2$	98	-	

(a) il se forme moins de 1% de cycle cyclohexènique lorsque n=4

(b) dilution environ trois fois plus importante, ce qui favorise la cyclisation.

On constate que pour n=2 et 3 il n'y a pas de cyclisation ce qui est en accord avec les observations faites en série éthylénique.

Pour n=4, on obtient exclusivement le cycle à cinq chaînons ce qui confirme les résultats obtenus par JULIA (Tableau X). Par contre pour n=5, CRANDALL et KEYTON n'obtiennent aucun produit de cyclisation pour R=nC_5H_{11} alors que JULIA a isolé dans ce cas, un cycle de six chaînons. Ce comportement n'est pas sans rappeler celui observé en série éthylénique où les radicaux stabilisés par des groupements nitriles, esters ou phényle[143] sont en effet susceptibles de se cycliser alors que les radicaux non stabilisés ne se cyclisent pas[144]. On constate en outre que lorsque la triple liaison est substituée par un groupement phényle lorsque n=5, on obtient du cycle à six chaînons. Ce résultat n'est pas étonnant s'il existe un effet stabilisateur même faible du radical vinyle intermédiaire par le groupement phényle.

b) $RC \equiv C(CH_2)_n-X + RLi$

Un autre type de réaction étudié est celui des halogénures acétyléniques en présence d'un organo-lithien. Il a été postulé que ces réactions procédaient par un mécanisme radicalaire. Cette hypothèse semble en effet confirmée par les travaux de WARD[145] et LEPLEY[146] qui ont montré par polarisation nucléaire induite chimiquement que les réactions entre un halogénure et un organo-lithien étaient de nature radicalaire.

(143) H. PINES, N. SIH et D. ROSENFELD - J. Org. Chem., 1966, 31, 2255.

(144) R. GARDWOOD, C. SCOTT et B. WEEDEN - Chem. Comm.,1965, 7,14.

(145) H. WARD, R. LAWLER, R. COOPER - J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 746.

(146) A. LEPLEY et R. LANDAU - J.Am.Chem.Soc.,1969,91, 748

Il faut toutefois noter que même si ces réactions sont exclusivement de nature radicalaire il s'agirait de réactions en cage de solvant qui, par conséquent, peuvent avoir un déroulement cinétique différent des réactions radicalaires "classiques".

Effectivement WARD[147] a invoqué un mécanisme radicalaire pour expliquer la réaction du bromo-6 phényl-1 hexyne-1 avec le butyl lithium, qui conduit avec un bon rendement au benzylidène cyclopentane.

$$C_6H_5C{\equiv}C(CH_2)_4Br \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)nC_4H_9Li \text{ n Hexane-éther}} \underset{\text{I}}{\underset{60\ \%}{C_6H_5}} + \underset{\text{II}}{\underset{20\ \%}{C_6H_5C{\equiv}C(CH_2)_7CH_3}}$$

$$+ \underset{\text{III}}{\underset{3\ \%}{C_6H_5C{\equiv}C(CH_2)_3CH_3}} + \underset{\text{IV}}{\underset{1\ \%}{C_6H_5C{\equiv}C(CH_2)_2CH{=}CH_2}} + \underset{\text{moins de 0,05\%}}{C_6H_5}$$

Le processus réactionnel serait le suivant :

$$C_6H_5C{\equiv}C(CH_2)_4Br + C_4H_9Li \longrightarrow LiBr + {}^{+\cdot}C_4H_9 + C_6H_5C{\equiv}\underset{\text{cycle I}}{C(CH_2)_3\dot{C}H_2}$$

$$\xrightarrow[\text{dismutation}]{\text{combinaison}} \text{II, III, IV} \quad \text{n butane} \quad \text{butène-1}$$

De même CRANDALL et KEYTON[142] ont proposé un mécanisme analogue pour rendre compte des produits obtenus par réaction des bromures acétyléniques $RC{\equiv}C(CH_2)_nBr$ avec le biphényl lithium dans le tétrahydrofuranne. (Tableau XII).

(147) H. WARD - J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, 5517.

TABLEAU XII

CYCLISATIONS DE COMPOSES $RC{\equiv}C(CH_2)_nBr$ AVEC LE BIPHENYL LITHIUM[142].

n	R	Rdt en %	I[a]	II[b]	III[c]	IV[d]	autres
2	nC_4H_9	70	99	-	-	-	-
2	C_6H_5	30	55	-	-	39	polymères
3	C_6H_5	95	7	26	52	-	-
3*	nC_3H_7	80	88	-	12	-	-
4	nC_5H_{11}	85	-	99	-	-	-
4	C_6H_5	98	4	93	3	-	-
5	nC_5H_{11}	100	94	-	-	3	3% de dodécadiène 56
5	C_6H_5	93	15	15	56	-	-

$I^{(a)} = RC{\equiv}C(CH_2)_{n-1}CH_3$

$II^{(b)} = RCH{=}C\overset{CH_2}{\frown}_n$

$III^{(c)} = RC{\equiv}C(CH_2)_{n-1}CH{=}CH_2$

$IV^{(d)} = RC{\equiv}C\,CH\overset{(CH_2)_{n-1}}{\frown}$

On constate là encore que pour n=4 on obtient avec un très bon rendement les cycles à cinq chaînons presqu'exclusivement. De même pour n=5 on n'observe l'addition intramoléculaire du radical carboné que si R=phényle. Un résultat plus nouveau et très intéressant du point de vue synthétique, comme du point de vue mécanistique, est la possibilité d'obtention d'alkylidène cyclobutane dans le cas où n=3 et R=phényle. En effet en série éthylénique, beaucoup plus étudiée, cette possibilité n'a jamais été observée. Il est évidemment possible que ce résultat soit lié essentiellement au mode de formation du radical qui ne semble pas avoir été utilisé en série éthylénique. Ce mode de formation, qui, nous avons vu, pouvait se faire en cage de solvant, favoriserait évidemment un processus in-

tramoléculaire de cyclisation par rapport aux réactions intermoléculaires.

c) cyclisation d'organo-magnésien

Un certain nombre d'organo-magnésien $RC{\equiv}C(CH_2)_nMgX$ conduisent à des produits cycliques (Tableau XIII).

TABLEAU XIII

CYCLISATIONS D'ORGANO-MAGNESIEN $RC{\equiv}C(CH_2)_nMgX$

Réf.	X	R	n	solvant	T°C	Produits obtenus		
(145)	Cl	CH_3	4	THF	100°C	90 %		
						$C_6H_5C{\equiv}CCH_2CH_3$		$C_6H_5CC{\equiv}CH{=}CH_2$
(149)	Br	C_6H_5	2	éther	35°C	91	3,5	5,5
				THF	65°C	87	5,5	7,5

Des mécanismes radicalaires ont également été invoqués pour rendre compte de la nature des produits de ces réactions. Si tel est le cas, pour n=4, on obtient le produit attendu. Il faut par contre noter le caractère tout à fait inattendu de cette réaction dans le cas où n=2 puisqu'on obtient, bien qu'avec un très faible rendement, du cyclobutène. Toutefois à la suite de très nombreux travaux effectués sur les cyclisations des magnésiens et lithiens éthyléniques, HILL (150) et RICHEY(151) ont proposé que ce type de réaction procédait par un mécanisme de transfert d'électron dont les caractéristiques sont notablement différentes des réactions radicalaires "classiques".

(148) M. RICHEY et A. ROTHMAN - Tet. Let., 1968, 1457.

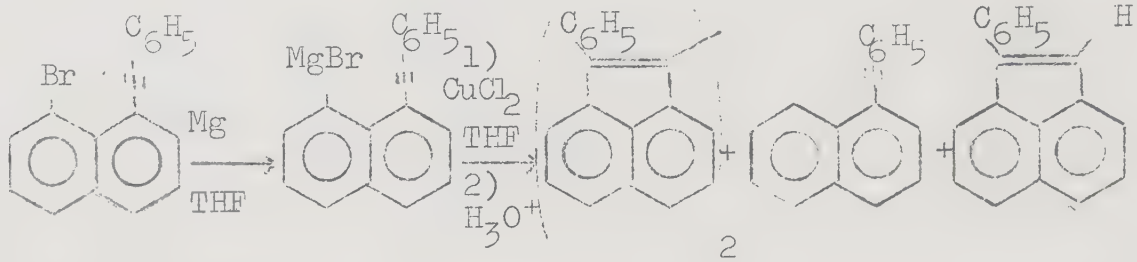
(149) J. DEROCQUE, U. BEISSWENGER et M. HANACK - Tet. Let. 1969, 2149.

(150) E. HILL et M. ENGEL - J.Org.Chem.,1971, 36, 1356.

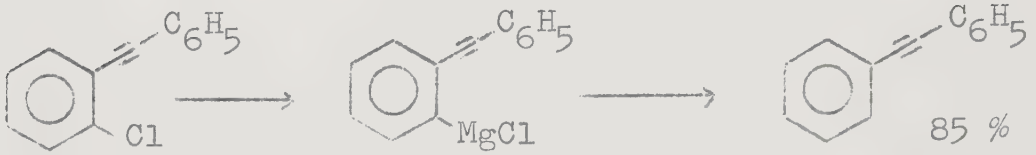
(151) H. RICHEY, N. KOSSA et T. REES - Tet.Let.,1971, 3455.

KANDIL et DESSY[152] ont cyclisé une série d'halogénures acétyléniques aromatiques dont l'intérêt réside dans le fait que la triple liaison se trouve dans une direction déterminée par rapport au carbone radicalaire

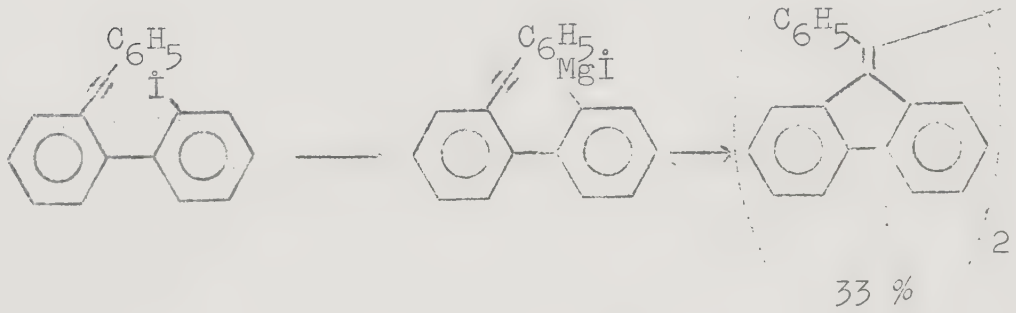
cas I



cas II



cas III



La cyclisation n'est observée que dans le cas I et III qui sont les plus favorables géométriquement. Ces auteurs admettent un mécanisme radicalaire mais ne rejettent pas totalement la possibilité d'autres mécanismes comme le transfert d'électron ou même purement ioniques.

d) électroréduction d'halogénures acétyléniques

MOORE et PETERS[153] ont récemment décrit le comportement des bromo-6 phényl-1 hexyne-1, bromo-1 decyne-5 et chloro-6

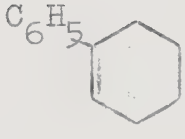
(152) S. KANDIL et R. DESSY - J.Am.Chem.Soc.,1966,88,3027.
(153) W. MOORE et D. PETERS - Tet.Lett., 1972, 453.

phényl-1 hexyne-6 soumis à une réduction électrochimique dans le DMF anhydre.

Dans le cas où l'atome d'halogène est un atome de brome, il semble bien qu'on puisse admettre, du moins partiellement la formation initiale d'un radical carboné $RC{\equiv}C(CH_2)_3CH_2^{\bullet}$ pouvant évaluer vers une réaction d'addition intramoléculaire. Toutefois, le radical carboné peut être retenu à la surface de la cathode de mercure et donner des réactions différentes de celles observées en milieu homogène. Par ailleurs lorsque les potentiels appliqués sont de l'ordre de -2,5 à -2,8 V la triple liaison est aussi réduite :

$$C_6H_5C{\equiv}C(CH_2)_3CH_2\text{-}Br \xrightarrow[\text{DMF}]{+\bar{e}\ -2{,}3 \text{ à } 2{,}5\ V} C_6H_5C{\equiv}C(CH_2)_3CH_3 \quad (58\ \%) \quad +$$

0,05 F perchlorate de tétra nbutyl ammonium



14 %

+

12 %

+ $C_6H_5C{\equiv}C(CH_2)_2CH{=}CH_2$ (9 %)

En conclusion de cette rapide revue des réactions d'addition intramoléculaire du radical carboné sur une triple liaison, on peut constater que malgré l'intérêt synthétique évident de ces réactions, de nombreux points restent encore obscurs(Note).

Note : Comparons les effets de polarité, comme nous l'avons fait pour les additions intermolécualires sur les triples liaisons. Le radical carboné non stabilisé $RC{\equiv}C(CH_2)_3CH_2^{\bullet}$ est électron donneur, il devrait donc s'additionner plus facilement sur la triple liaison que le radical $RC{\equiv}C(CH_2)_3\dot{C}\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}$ stabilisé par des groupements esters ou cyano qui est électron accepteur. En effet, les cyclisations de CRANDALL et KEYTON ont donné d'une façon générale des rendements meilleurs en cycles que celles de JULIA. Toutefois, on ne peut pas exclure l'intervention d'autres facteurs pour expliquer cette constatation.

Nous allons voir que les travaux sur les additions intramoléculaires de radicaux hétéroatomiques sur une triple liaison sont encore moins développés et même dans certains cas inexistants.

I-5.3 Cyclisation par addition d'un radical thiyle

I-5.3.1 Cyclisation par addition sur une double liaison éthylénique.

L'obtention de composés thiacyclaniques à partir de thiols éthyléniques est connue depuis longtemps[138-b, 154]

Ces cyclisations ont été observées incidemment dans le cadre d'autres travaux c'est pourquoi elles n'ont pas fait l'objet d'examen approfondi. Toutefois, leurs auteurs signalent qu'elles relèvent probablement d'un processus radicalaire. Elles ont aussi montré qu'il était possible d'obtenir de cette façon des cycles sulfurés à cinq, six et sept chaînons.

Des travaux plus récents[155] ont montré que ce type de cyclisation permettait de synthétiser des hétérocycles sulfurés avec de bons rendements à partir de thiols éthyléniques facilement accessibles. DRONOV[155-a], en particulier, a cyclisé une série de thiols éthyléniques dans des conditions radicalaires ou par catalyse acide.

(154-a) E. DYER et D. OSBORNE - J.Polymer Sci.,1960,47,349.
-b) H. KWART et E. EVANS - J. Org.Chem., 1966, 31, 413.
-c) N. VOLYNSKII, G. GAL'PERN et A. URIN - Khim.Geterotsihl-Soeding, 1967, 1031.
(155-a) V. DRONOV, V. KRIVONOGOV et V. NIHUTINA -Khim.Geterots ihl-Soeding, 1970, 3, 335, CA 1970,73(7) 66363.
-b) Y. MAKISUMI et A. MURABAYASHI - Tet.Let.,1969,2453.
-c) K. TAKABE, K. KATAGIRI et J. TANAKA - Tet. Lett., 1970, 4805.

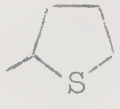
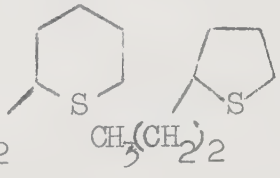
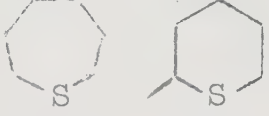
Une étude plus complète tant du point de vue mécanistique que synthétique de l'addition intramoléculaire du radical thiyle sur une double liaison a été réalisée par CROZET dans notre laboratoire[156].

Les résultats obtenus ont montré l'intérêt synthétique de cette réaction en particulier par la préparation avec d'excellents rendements de systèmes thiabicycliques[156-f].

Nous nous contenterons de résumer brièvement certains des résultats obtenus par CROZET (Tableaux XIV et XV).

TABLEAU XIV

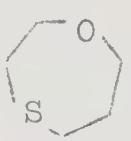
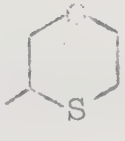
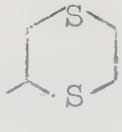
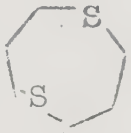
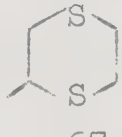
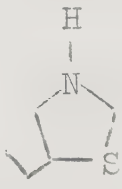
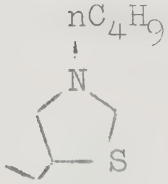
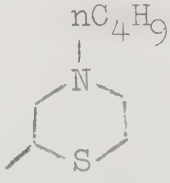
CYCLISATION DE THIOLS ETHYLENIQUES $RCH=CH(CH_2)_nSH$.

n°	thiol	Mode de cyclisation*	T°C	Rdt en Produits cyclisés	% en produits cyclisés		Réf.
1	$CH_2=CH(CH_2)_2SH$	A	81	43	99	traces	156-b
2	$CH_2=CH(CH_2)_3SH$						
		A	81	54	76	24	156-b
		B	81	59	72	28	
		C_1	81	-	75	25	157-a
			40	-	88	12	157-b
3	$CH_3CH_2CH=CH(CH_2)_3SH$				 CH_3CH_2 $CH_3(CH_2)_2$		
		A	81	55	45	55	156-b
4	$CH_2=CH(CH_2)_4SH$						
		A	81	64	15	85	156-b
		C_1	81	60	10	90	156-d
		C_2	5	45	32	68	156-d
			-65	62	78	22	156-d

* Mode de cyclisation : A : lumière ambiante, réacteur Pyrex, haute dilution, cyclohexane, N_2. B : peroxyde de benzoyle, haute dilution, cyclohexane, N_2. C_1: irradiation ultraviolette plongeante, lampe Hanau TQ 81, cyclohexane, N_2. C_2 : idem mais dans n Hexane.

TABLEAU XV

CYCLISATION DE THIOLS ETHYLENIQUES $R_1CH{=}CH\ CH\ X\ CH_2CH_2SH$ (R_2)

n°	thiol	Mode de cyclisation (voir tableau XIV)	T°C	Rdt en produits cyclisés	% produits cyclisés		Réf.
5	$H_2C{=}CHCH_2OCH_2CH_2SH$						156-d
		C_1	81	44	15	85	
		C_2	-65	47	58	42	
6	$H_2C{=}CHCH_2SCH_2CH_2SH$						156-d
		C_1	81	43	33	67	
		C_1	40	46	38	62	
		C_2	25	48	41	59	
		C_2	-65	45	88	12	
7	$CH_3CH{=}CHCH_2SCH_2CH_2SH$						156-c
		C_1	81	43	33	67	
		C_2	-65	52	50	50	
8	$H_2C{=}C(CH_3)CHSCH_2CH_2SH$						
		C_1	81	47	3	95	156-c
		C_2	-65	61	76	22	
9	$H_2C{=}CHCH_2NHCH_2CH_2SH$						156-c
		C_1	81	84	74	26	
10	$H_2C{=}CHCH_2N(nC_4H_9)CH_2CH_2SH$						
		C_1	81	70	99	traces	

Ces tableaux récapitulatifs montrent la grande variété d'hétérocycles sulfurés obtenus, généralement, avec de bons rendements.

Dans le cas des thiols aminés 9 et 10 la formation de thiazolidine ne résulte pas de l'addition du radical thiyle sur la double liaison, mais fait intervenir probablement l'arrachement d'un hydrogène allylique.

L'orientation de l'attaque du radical thiyle lorsque n=3,4 ou X=O et S est influencée par la température et la concentration en thiol. L'inversion remarquable de la sélectivité de l'orientation (cf. par exemple lethiol n°4) avec la température, est explicable par le rôle plus ou moins important de la réversibilité de l'étape d'addition intramoléculaire du radical thiyle sur la double liaison. Cette cyclisation se déroule donc suivant un mécanisme semblable à celui des additions intermoléculaires.

Les résultats obtenus avec les thiols 7 et 8 ne peuvent être expliqués que s'il y a réversibilité de l'étape d'addition intramoléculaire.

Une intéressante étude en résonance paramagnétique électronique de ces cyclisations a été menée par FLESIA[158]. Elle ne laisse aucune ambiguité sur la nature radicalaire de ce processus de cyclisation et de plus permet de confirmer la

(156-a) M.P. CROZET - Thèse d'Etat, Marseille, 1972.
-b) J-M SURZUR et M.P. CROZET et C. DUPUY - Compt.Rend. 1967, 264, 610.
-c) J-M SURZUR et M.P. CROZET,- Compt.Rend.,1969,268,2109.
-d) J-M SURZUR, M.P. CROZET et C. DUPUY - Tet.Let., 1971 , 2025.
-e) M.P. CROZET, J-M SURZUR et C. DUPUY - Tet.Let., 1971, , 2031.
-f) J-M SURZUR, R. NOUGUIER, M.P. CROZET et C. DUPUY - Tet. Let., 1971, 2035.
(157-a) M.P. BERTRAND - Travaux non publiés
-b) G. BASTIEN - Travaux non publiés
(158) E. FLESIA - Thèse de spécialité, Marseille, 1971.

réversibilité.

Il est difficile d'invoquer ou de rejeter l'hypothèse d'une "complexation" du radical thiyle avec la double liaison ou de faire intervenir les orbitales du soufre pour expliquer certains résultats.

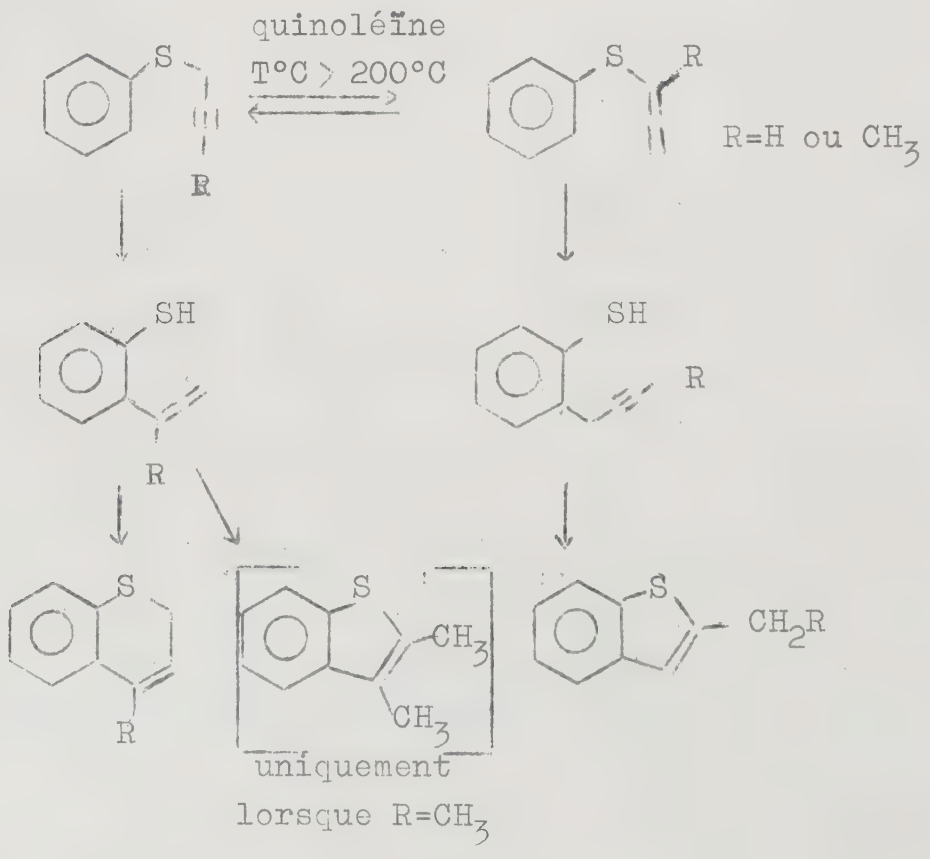
I-5.3.2. Cyclisation par addition sur une triple liaison acétylénique

On ne connait pas encore d'étude de cyclisation par addition intramoléculaire d'un radical thiyle sur une triple liaison. Toutefois, certaines cyclisations peuvent être interprétées par un tel mécanisme. Il s'agit :

- de la formation de dérivés thiophéniques à partir de dialcynes en présence d'anhydride sulfureux[159] ou par biosynthèse[160].

- de cycles obtenus au cours de réarrangement de thio claisen[161].

Dans ce second cas, las auteurs invoquent la possibilité d'un processus radicalaire avec addition du radical thiyle sur le groupement allénique ou acétylénique.



En conclusion, il semblait donc intéressant d'étudier de façon non ambigüe ce type de cyclisation sur des thiols acétyléniques $RC{\equiv}C(CH_2)_nSH$ et d'envisager certainss possibilités synthétiques avec les thiols

$$HC{\equiv}C\ CH_2X\ CH_2CH_2SH \qquad (X = O,\ S,\ N\text{-}R)$$

I-5.4 Cyclisation par addition d'un radical alcoxy sur une double liaison éthylénique ou une triple liaison acétylénique

Dans le cas des composés éthyléniques, ces cyclisations ont fait l'objet de revues bibliographiques détaillées par M.P. BERTRAND(102-a) et B. TAILLIEZ(102-c). Nous ne ferons que rappeler rapidement quelques uns des principaux résultats obtenus dans notre laboratoire pour la cyclisation de substrat

(X = Cl, OH, NO)

dans le cas où un mécanisme radicalaire exclusif peut être envisagé avec certitude.

COZZONE(162) a cyclisé une série d'alcools ω éthyléniques primaires en les faisant réagir avec l'acide hypochloreux. Il propose pour ces réactions la formation d'un hypo-

(159) K. SCHULTE, J. REISCH et W. NEWMAN - Naturwiss, 1963, 50, 332.

(160) F. BOHLMAN et H. MANNHUDT - Fortsch. Chem. Org. Naturstoffe, 1957, 14, 1.

(161) H.KWART et T. GEORGE - Chem.Comm.,1970, 433.

(162-a) P. COZZONE - Thèse de spécialité, Marseille, 1967.

-b) J-M SURZUR, P. COZZONE et M.P. BERTRAND - Comp.Rend. 1968, 267, 908.

chlorite et ensuite après coupure homolytique de la liaison O-Cl l'addition intramoléculaire d'un radical alcoxy sur la double liaison. Toutefois, il n'a jamais été possible d'isoler les hypochlorites intermédiairement formés de sorte qu'un mécanisme partiellement ionique ne peut pas être exclu. La spontanéité de ces cyclisations, controlables qu'à basse température, laisse penser qu'elles pourraient faire intervenir un phénomène d'homolyse induite de la liaison RO-Cl analogue à celui que décrit WALLING[51].

TAILLIEZ[102-c] a synthétisé et isolé des hydroperoxydes ω éthyléniques et celui du pentyne-4 ol-1. En série éthylénique, lorsque l'enchaînement est convenable, il observe la formation de cycles oxygénés.

. Par contre avec l'hydroperoxyde de pentyne-4 ol-1, aucun produit résultant d'une addition intramoléculaire du radical alcoxy sur la triple liaison n'a pu être mis en évidence. L'alcool de départ est régénéré avec un peu de pentyne-4 1.

Nous résumerons d'une façon plus détaillée les travaux de M.P. BERTRAND[165] concernant les cyclisations de nitrites ω éthyléniques. En effet, nous avons choisi les nitrites acétyléniques comme source de radicaux alcoxy susceptibles de s'additionner sur la triple liaison d'une part parce que ces composés sont facilement accessibles et isolables, d'autre part parce que la coupure homolytique de la liaison O-NO par photolyse ne fait pas de doute.

Une série de nitrites γ et δ éthyléniques[165] ont été irradiés en solution diluée, dans le benzène, balayée par un léger bullage d'azote et en maintenant la température à 35°C environ. Les résultats de ces cyclisations sont rassemblés dans le tableau XVI.

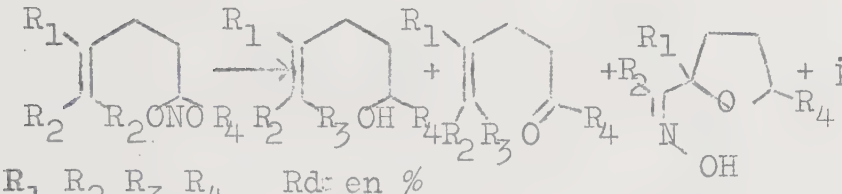
(163) Réf. (63) p. 211

(164) C. WALLING et A. PADWA - J.Am.Chem.Soc.,1962,84,2845.

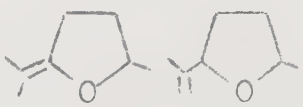
(165) J.M SURZUR, M.P. BERTRAND et R. NOUGUIER - Tet. Let., 1969, 4197.

TABLEAU XVI

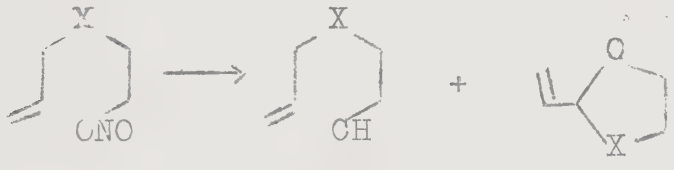
CYCLISATION DE NITRITES β ET γ ETHYLENIQUES*(165).



R_1	R_2	R_3	R_4	Rdt en %				
H	H	H	H	13	-	50	29	-
H	H	H	CH_3	11	5	52	25	-
H	CH_3	H	CH_3	8	4	53	23	-
CH_3	H	H	CH_3	7	3,5	62,5	19	-
H	CH_3CH_3		CH_3	17	14	0	12	



(25) (32)



X			
CH_2	28	-	50
S	38	-	50
O	33	22	43

* Le nitrite de butène-4 ol-1 conduit uniquement à des polymères.

Dans le cas des nitrites β éthyléniques, les produits réactionnels s'expliquent par la formation d'un radical alcoxy intermédiaire aui évolue soit par arrachement d'hydrogène (formation d'alcool), soit par β scission (formation de composés carbonylés) soit par addition intramoléculaire sur la double liaison (formation exclusive de cycle tétrahydrofurannique ; addition anti-KHARASCH).

L'addition sur la double liaison en série δ éthylénique ne se fait pas comme dans le cas du radical carboné non stabilisé.

TORDO(163) suppose dans ce cas la possible formation d'un complexe π du type transfert de charge. Un tel complexe

qui n'évolue pas vers l'addition, mais vers des produits de décomposition du radical oxygéné a été proposé par WALLING[164] pour rendre compte du comportement des radicuax alcoxy en présence d'oléfines.

Cette réaction d'addition intramoléculaire du radical alcoxy ne semble donc pouvoir se faire que dans le cas des radicaux γ éthyléniques. Elle présente, tout de même, un intérêt synthétique puisqu'il a été possible d'obtenir par cette méthode des composés oxabicycliques[165]. Mais surtout elle a permis de démontrer que la réaction d'addition des radicaux alcoxy sur des doubles liaisons non activées était effectivement possible. Cette observation apporte une contribution intéressante à la connaissance de la réactivité des radicaux alcoxy qui pose encore de nombreux problèmes comme nous l'avons vu au paragraphe I-4.3. De plus le mécanisme radicalaire de ces cyclisations a été confirmé par une étude en résonance paramagnétique électronique qui a permis de détecter des radicaux nitroxydes stables résultant de la formation des intermédiaires cycliques nitroso[166].

Récemment et venant confirmer un des résultats de M.P. BERTRAND, RIECKE et MOORE[167] ont décrit la cyclisation du radical pentène-4 oxy formé photochimiquement à partir du nitrite de pentène-4 ol-1 ; ils obtiennent aussi l'oxime du tétrahydrofurfural.

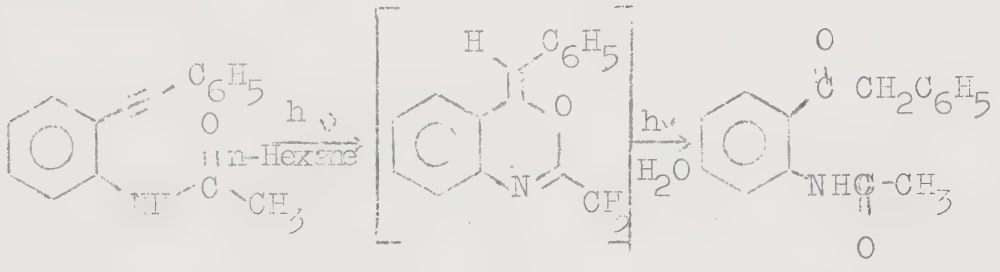
A notre connaissance, il n'existe pas d'exemple d'addition intramoléculaire de radicaux alcoxy sur une triple liaison acétylénique non activée. De plus RIECKE et COOKE[168] qui ont

(166) P. TORDO, M.P. BERTRAND et J-M SURZUR - Tet.Lett.,1970, 1799.

(167) R.RIECKE et N. MOORE - Tet. Lett., 1969, 2035.
R.RIECKE et N. MOORE - J. Org.Chem., 1972, 37, 413.

(168) R.RIECKE et B. COOKE - J. Org. Chem., 1971,36, 2674.

récemment essayé de cycliser le nitrite de pentyne-4 ol-1 n'ont signalé aucun produit de cyclisation. Une seule réaction très particulière que l'on peut considérer comme analogue à une addition intramoléculaire d'un radical alcoxy sur une triple liaison acétylénique conjuguée a été observée[169] :



I-5.5 Cyclisation par addition intramoléculaire d'un radical aminé sur une double liaison éthylénique.

Aucune cyclisation par addition intramoléculaire d'un radical aminé sur une triple liaison acétylénique n'ayant été décrite, nous nous contenterons de résumer les travaux de TORDO[63, 170] et STELLA[171] sur l'hétérocyclisation de N-chloroamines éthyléniques.

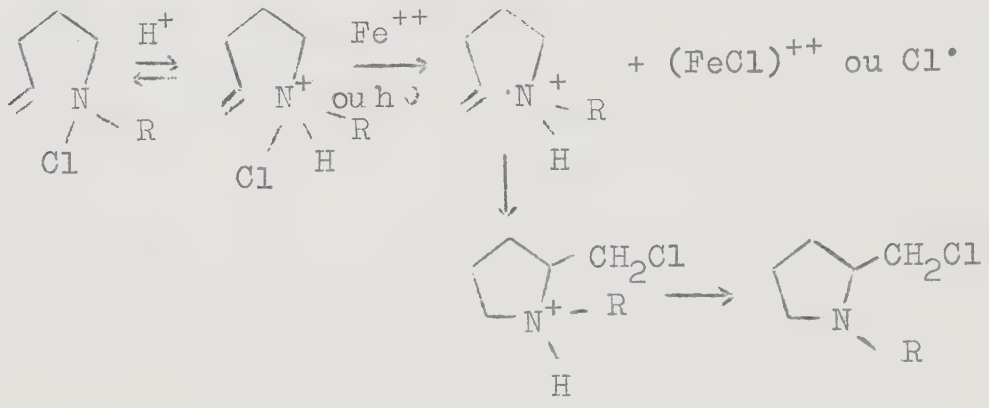
Ces hétérocyclisations conduisent à des cycles azotés saturés, fonctionnalisés ou non, grâce à un choix judicieux des conditions expérimentales. D'intéressantes applications synthétiques découlent de ces études, en particulier la préparation d'azabicycles pontés(3,2,1)[171-e].

(169) T. ROBERTS et H. SHADTER - J.Am.Chem.Soc.,1969,91,6185.
(170) J-M SURZUR et P. TORDO - Comp.Rend., 1966, 263, 446.
(171-a) L. STELLA - Thèse, Marseille, 1972.
-b) J-M SURZUR, P. TORDO et L. STELLA - Bull.Soc.Chim., 1970, 111.
-c) J-M. SURZUR, L. STELLA et P. TORDO - Bull.Soc.Chim., 1970, 115.
-d) J-M SURZUR,L. STELLA et P. TORDO-Tet.Lett.,1970,3107.
-e) J-M SURZUR,L.STELLA et R.NOUGUIER-Tet.Lett.,1971,903.

I-5.5.1. Cyclisation de N-chloroamine éthylénique en milieu protonant

En milieu acide acétique-4 M acide sulfurique les N-alkyl pentène-4 yle chloroamine se cyclisent suivant deux voies (A) ou (B) l'une radicalaire l'autre ionique (figure n° 3).

Voie (A) radicalaire :



Voie (B) ionique :

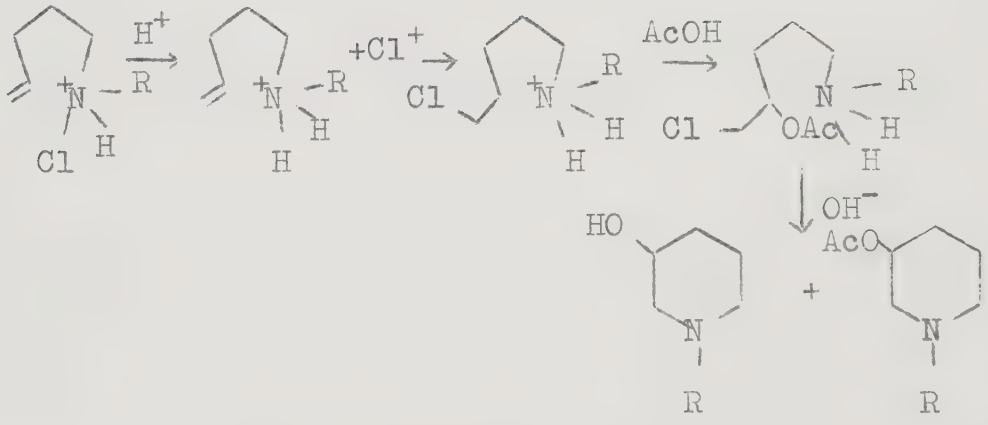


Figure n° 3

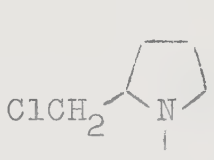
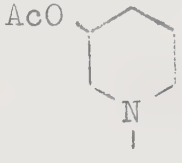
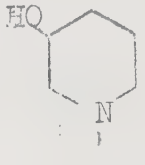
L'obtention des cyclespyrrolidiniques découlant de la voie (A) radicalaire, est favorisée par un barbotage d'azote pur dans le milieu réactionnel, par la présence de sels ferreux ou par irradiation ultraviolette et par l'acidité du milieu dans une certaine mesure ; par contre le processus (B) ionique con-

duisant à des cycles pipéridiniques devient important en l'absence d'azote ou de sels ferreux. Ces résultats sont illustrés par les exemples du tableau XVII. Lorsque la double liaison est substituée par un groupement méthyle ou éthyle la chloration électrophile intervient exclusivement comme pour les additions intermoléculaires sur des liaisons éthyléniques disubstituées.

TABLEAU XVII

CYCLISATION DE N-ALKYL PENTENE-4 YLE CHLORO-AMINE EN MILIEU PROTONANT

(25°C T°C 30°C)

Réf.	R	Conditions expérimentales	Voie A (Rdt %)	Voie B (Rdt %)	
					
(63)	tC_4H_9	$AcOH-H_2SO_4$, 4M Fe^{2+}, N_2	57	8	-
(63)	tC_4H_9	$AcOH,H_2SO_4$ 4M h , N_2	60	-	-
(63)	nC_4H_9	$AcOH,H_2SO_4$ 2M Fe^{2+}, N_2	50	10	-
(171-c)	nC_3H_7	$AcOH,H_2SO_4$ 4M Fe^{2+}, air libre	-	25	25
(171-c)	nC_3H_7	$AcOH,H_2SO_4$ 4M N_2	-	25	25

Dans le cas de la N-propyl butène-3 yle chloroamine, l'hétérocyclisation radicalaire n'a pas lieu.

La N-propyl hexène-5 yle chloroamine conduit radicalairement à la chloro méthyl-N propyl pipéridine (50 %) sans

qu'il soit possible d'éliminer totalement la réaction ionique (4 %).

Il est probable que ce processus de cyclisation radicalaire (voie A) se déroule en chaîne pour trois raisons : une quantité catalytique de sel ferreux suffit ; l'initiation photochimique donne un résultat identique ; l'oxygène inhibe ce processus.

I-5.5.2. Cyclisation de N-chloro-amine éthylénique en milieu non protonant avec un système oxydoréducteur.

Les conditions expérimentales de MINISCI (CH_3OH ; Fe^{++}-Fe^{+++} à 0°C) ne donnant pas de bons rendements en produits cyclisés (moins de 20 %) STELLA[171-a] a recherché un solvant plus convenable pour cycliser la N-propyl pentène-4 yle chloroamine, tout en déterminant le rôle et l'importance des sels métalliques.

Avec l'acétonitrile ou l'acétonitrile aqueux (50/50) ou l'acétone aqueux, les rendements en hétérocycles azotés restent inférieurs à 10 %. L'alcool tertiobutylique aqueux (40/60) conduit à 70 % de produits cycliques mais leur isolement est délicat. Le mélange acide acétique-eau (50/50) s'est révélé le plus satisfaisant puisqu'il permet d'obtenir uniquement la chlorométhyl-2 N-propyl pyrrolidine avec un excellent rendement (81 %). La N-chloroamine ne semble pas être protonée dans ces conditions opératoires.

Plusieurs systèmes oxydo-réducteur ont été utilisés : $CuCl$ - $CuCl_2$; $CuBr$ - $CuBr_2$, $FeSO_4$ - $FeCl_3$, $TiCl_3$ - $TiCl_4$. Les deux derniers couplés donnent les meilleurs résultats dans l'acide acétique aqueux (50/50).

La présence de sel métallique réducteur ($CuCl$, $CuBr$, $FeSO_4$ ou $TiCl_3$) est indispensable car elle sert à initier la coupure homolytique de la liaison N-Cl. Le sel oxydant, quant

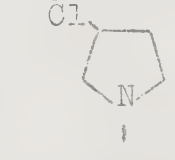
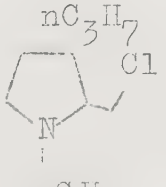
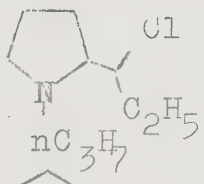
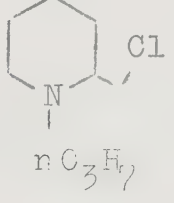
à lui, déplace l'équilibre oxydo réducteur dans le sens (2) vers le radical aminé :

$$R_2N^{\bullet} + M^{+} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} R_2N^{-} + M^{++}$$

En son absence un peu d'amine est régénérée (moins de 10 %). Le Tableau XVIII rassemble divers résultats de cyclisation dans l'acide acétique aqueux (50/50), avec comme couple oxydo-réducteur $TiCl_3$-$TiCl_4$, à -20°C. L'alcalinisation du mélange réactionnel est effectuée à une température inférieure à 0°C, généralement avec de la soude 10N. Les produits de cyclisation sont isolés ensuite par extraction rapide. Une longue extraction continue provoque l'hydrolyse du chlorure formé et le réarrangement des cycles. De même la distillation des produits réactionnels doit être effectuée à une température inférieure à 20°C pour éviter ces transformations.

TABLEAU XVIII

CYCLISATION DE N-CHLOROAMINE ETHYLENIQUE EN MILIEU NON PROTONANT AVEC UN SYSTEME OXYDO-REDUCTEUR[171-a].

Chloroamine	Produits cyclisés	Rdt %	Autres
$H_2C{=}CH\ CH_2CH_2N(Cl)(nC_3H_7)$		13	X 22 % 25 %
$H_2C{=}CH(CH_2)_3N(Cl)(nC_3H_7)$		81	
$CH_3CH_2CH{=}CH(CH_2)_3N(Cl)(nC_3H_7)$		70	
$H_2C{=}CH(CH_2)_4N(Cl)(nC_3H_7)$		72	

Les cyclisations, dans ces conditions, se déroulent suivant un mécanisme en chaîne évoluant par transfert de coordinat. (Fig. n° 4).

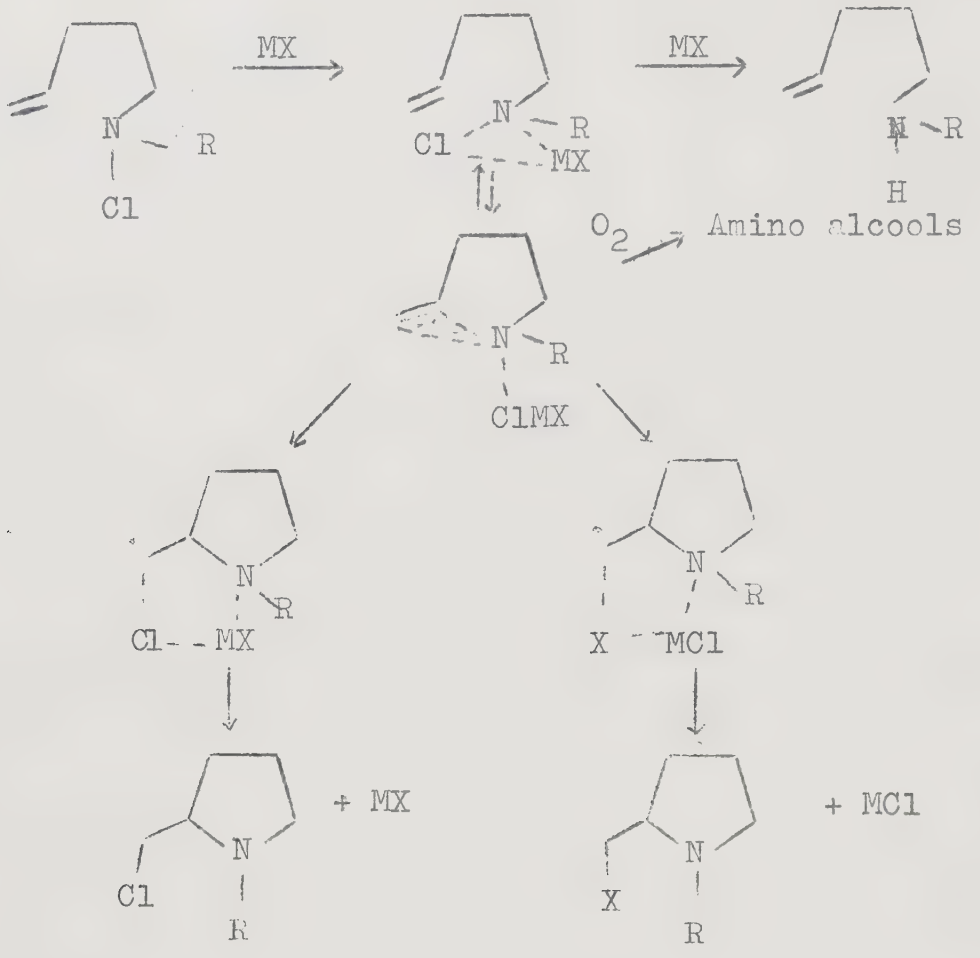


Figure n° 4

Ce schéma de cyclisation rend compte des résultats expérimentaux. Le sel réducteur est régénéré dans l'étape de transfert de coordinat d'où la dénomination **oxydo-réduction** "en chaîne" donnée à ce mécanisme.

Il n'est pas nécessaire d'opérer à haute dilution pour favoriser la cyclisation contrairement aux additions intramoléculaires de radicaux carbonés, oxygénés et sulfurés.

Il semble probable qu'une intéraction radical double liaison favorise la cyclisation du fait du caractère accepteur d'électron du radical aminé qui est compléxé avec le sel métallique. Ce processus radicalaire se rapproche le plus des conditions idéales de cyclisation.

I-5.5.3 Cyclisation de N-chloroamine éthylénique en milieu non protonant par initiation photochimique.

Ce mode de cyclisation permet de préparer dans des conditions plus douces que précédemment des hétérocycles azotés saturés. Il complète harmonieusement l'étude des cyclisations de N-chloroamine éthylénique avec des systèmes oxydo-réducteur. Les résultats obtenus n'ont fait l'objet, pour l'instant que d'une seule publication[171-d].

L'intérêt de ces hétérocyclisation est essentiellement d'origine mécanistique car, pour la première fois, la possibilité d'addition d'un radical naminé neutre sur une oléfine non activé a pu être mise en évidence.

La N-chloroamine éthylénique solubilisée dans un solvant non protonant est irradiée par une lampe ultraviolette plongeant dans le milieu réactionnel dont la température est contrôlée et qui est parcouru par un courant d'azote. L'irradiation est poursuivie jusqu'à l'obtention d'un test iodométrique négatif qui indique la disparition totale de la N-chloroamine (Tableau XIX).

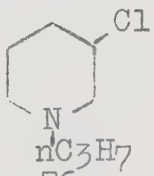
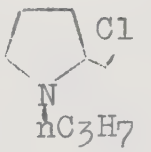
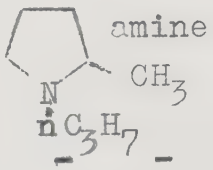
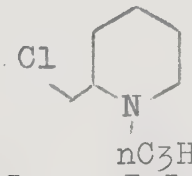
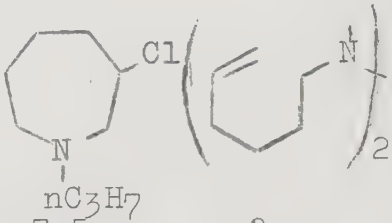
Ces résultats très intéressants en série éthylénique permettaient d'envisager une hétérocyclisation semblable des substrats acétyléniques :

puisque l'addition intermoléculaire du radical aminé sur les

triples liaisons avait été aussi décrite (§ I-4.5).

TABLEAU XIX

CYCLISATION DE N-CHLOROAMINE ETHYLENIQUE PAR IRRADIATION ULTRAVIOLETTE[171-a]

N-chlroamine	Solvant	T°C	Produits cyclisés Rdt en %			autres
						
$H_2C=CH(CH_2)_3N(Cl)nC_3H_7$	$AcOH.H_2O$ 50 50				amine	
		50	76	-	-	-
		0-5	0	70	-	-
	CH_3OH	0-5	0	24	32	10
	iC_3H_7OH	0-5	0	6	38	18
$H_2C=CH(CH_2)_4N(Cl)nC_3H_7$						
	CH_3OH	45	7,5	7,5		?
		-5	10	6		50

CONCLUSION

Nous rappellerons que l'objet de notre travail, qui va être exposé dans les prochains chapitres, consistait essentiellement à étudier d'une part les possibilités synthétiques offertes par les réactions d'addition intramoléculaire de radicaux hétéroatomiques sur des triples liaisons acétyléniques et d'autre part le mécanisme de ces réactions, éventuellement. Il nous a semblé nécessaire avant de décrire notre étude de faire une mise au point sur nos connaissances actuelles dans ce domaine ce qui nous a conduit à développer cette introduction dans plusieurs directions.

Nous avons vu tout d'abord que nous pouvions craindre lors de certaines réactions de cyclisation l'intervention d'une cyclisation nucléophile. Toutefois, en se mettant dans des conditions opératoires favorables, en évitant en particulier les milieux basiques nous avons vu que ces réactions compétitives devaient pouvoir être facielement éliminées.

Nous avons également constaté que le comportement des radicaux libres vis-à-vis des triples liaisons acétyléniques était loin d'être aussi bien connu que vis-à-vis des doubles liaisons et que beaucoup de point restaient obscurs. En particulier les études quantitatives (thermochimiques, cinétiques) sont rares ce qui nous a conduit à passer en revue les connaissances quantitatives beaucoup plus nombreuses que nous possédions sur le comportement des doubles liaisons vis-à-vis des radicaux libres. Il semble toutefois ressortir de cette étude qu'il est difficile, actuellement, de vouloir expliquer le comportement radicalaire des alcynes à partir des seuls critères valables pour les alcènes et que de nombreux travaux tant du point de vue qualitatif que quantitatif restent à développer pour mieux comprendre la réactivité radicalaire de la triple liaison.

Enfin, nous avons pu constater qu'il n'existait pratiquement aucune étude des réactions de cyclisation :

(Y = O, S, N)

Les seules études décrites dans la littérature concerne les cyclisations dans le cas où Y est un radical carboné. Les résultats de ces études semblent toutefois difficilement rationnalisables à l'heure actuelle. Mais malgré ce que nous venons de dire, sur le difficulté de dresser unparallèle entre les doubles et les triples liaisons, il nous a tout de même paru nécessaire de décrire rapidement dans un but éventuel de comparaison, les résultats beaucoup plus nombreux obtenus dans notre laboratoire lors des cyclisations du type :

(Y = S, O, N).

- o O o -

CHAPITRE II

SYNTHESE DE COMPOSES ACETYLENIQUES

Dans ce chapitre nous décrivons les préparations des composés acétyléniques que nous avons essayés de cycliser.

La description des modes opératoires se trouve au paragraphe A de la partie expérimentale, à la fin de ce mémoire.

II-1. THIOLS ET DISULFURES ACETYLENIQUES

Aucun des thiols et des disulfures que nous avons synthétisés n'avait été préparé ou isolé, mais l'obtention de ces composés est relativement aisée ; elle présente l'avantage de mettre en jeu des séquences réactionnelles brèves dont les rendements sont satisfaisants (tableaux : 20 à 23).

La préparation des thiols, inspirée de celle de leurs homologues éthyléniques[138-b] a nécessité une mise au point particulière (§ A-4.3). On hydrolyse avec une base faible le sel de thiouronium d'un halogènure. Cette réaction avec des sels de thiouronium recristallisés conduit à des thiols acétyléniques purs, la plupart du temps à plus de 90 %. Les seules impuretés décelables en chromatographie en phase gazeuse et en spectrométrie infra-rouge sont leurs produits de cyclisation résultant vraisemblablement d'une hétérocyclisation nucléophile comme nous le verrons au paragraphe III-1.2.

Pour le pentyne-4 thiol-1, lorsque la température du mélange réactionnel dépasse 50°C ou si l'ammoniaque est remplacé par une base plus forte, comme la soude ou la potasse, le pourcentage de cycles augmente.

Quant aux disulfures, nous les avons préparés à partir des chlorures selon le mode opératoire de STUTZ et SHRINER Réf voir § A-4.4.

II-2. NITRITES ACETYLENIQUES (Tableaux 21 et 22)

Ces nitrites n'avaient jamais été synthétisés auparavant.

Nous avons appliqué le mode de préparation utilisé en série éthylénique par Michèle BERTRAND[102-a]. Il s'agit d'une réaction d'estérification de l'alcool par l'acide nitreux à 0°C[172].

Les nitrites ainsi obtenus sont d'une pureté satisfaisante après distillation à une température inférieure à 50°C (§ A-2.4).

II-3. N-CHLOROAMINES ACETYLENIQUES (Tableau : 21).

Ces N-chloroamines acétyléniques, qui n'avaient jamais été synthétisées, ont été preparées, comme leurs homologues éthyléniques[63-171], en traitant l'amine secondaire par de l'hypochlorite de sodium[173].

Les N-chloroamines obtenues ont une pureté, mesurée par dosage iodométrique, supérieure à 95 %. Il faut les distiller avec précaution à une température inférieure à 60°C sous atmosphère d'azote (§ A-3.2).

Seule l'obtention d'amines secondaires acétyléniques a nécessité une mise au point particulière en raison des possibilités de cyclisation nucléophile (§-1.3). La méthode utilisée par TORDO[174] pour la préparation des amines secondaires éthyléniques a été aménagée de manière à ce que l'amine obtenue ne se cyclise pas et ne se polymérise pas. Cette préparation repose sur la réaction équilibrée entre une amine primaire et un halogénure d' alkyle. L'excés d'amine primaire, 10 fois plus environ, permet de déplacer cet équilibre vers la formation d'amine secondaire. Cette réaction se fait à reflux de l'amine primaire pendant 90 h. environ, sans solvant. Mais la température de reflux de la n-propylamine, employée généralement en série éthylénique, est trop éle-

(172) C. COE et T. DOUMANI - J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 1516.

(173) J. KERVIN, M. WOLFF, F. OWINGS, B. LEWIS, B. BLANK, A. MAGNANI, C. KHARASCH et V. GEORGIAN - J. Org. Chem., 1962, 27, 3628.

(174) P. TORDO, D.E.A. MARSEILLE 1965.

vée pour les amines acétyléniques qui sont alors obtenues avec de faibles rendements et partiellement cyclisées. C'est pourquoi nous avons choisi l'éthylamine qui bout à la température ambiante. Le temps de la réaction devenant beaucoup trop long, dans ces conditions, avec les chlorures ou les bromures acétyléniques, il est nécessaire d'employer les iodures. Ainsi, les N-éthylamines acétyléniques sont préparées avec de bons rendements (60 à 80 %) et une pureté excellente (§ A-3.1.2).

II-4. PRODUITS DE DEPART : HALOGENURES ET ALCOOLS ACETYLENIQUES.

Les halogénures et les alcools acétyléniques sont à la base de chacune des préparations des composés acétyléniques que nous avons tentés de cycliser. De ce fait deux possibilités synthétiques nous étaient ovvertes : soit préparer les alcools à partir des halogénures soit l'inverse.

Certains alcools acétyléniques sont accessibles en une seule étape. Il s'agit des composés RC ≡ $C(CH_2)_2OH$ (Tableau : 22) et HC ≡ C CH_2X CH_2 CH_2 OH (X = O, S) (Tableau : 23). Dans le cas des alcools RC ≡ $C(CH_2)_2OH$ le mode de préparation à partir d'éthers cycliques halogénés[24-b,175] n'est intéressant et facile à mettre en œuvre que pour R = H et n = 3 (Tableau : 22). C'est à dire que seul le pentyne-4 ol-1 peut être préparé avec un bon rendement à partir du chlorure de tétrahydrofurfuryle.[176]

Nous avons préparé l'hexyne-4 ol-1 en une seule étape par réaction du propyne et du bromo-3 propanol selon la méthode décrite par AMES, COVELL et GOODBURN[§A-213] pour le cyclohexyle-5 pentyne-4 ol-1 (Tableau :22).

Les autres alcools ont été synthétisés à partir des halogénures.

(175) R. PAUL et S. TSCHELITCHEFF - Bull. Soc. Chim., 1952, 808.

(176) E. JONES, G. EGLINTON et M. WHITING - Org. Synth. Coll. Vol. 4, 1964, 755.

Contrairement à leurs homologues éthyléniques, la transformation directe de l'alcool acétylénique en bromure se fait avec de mauvais rendements lorsque l'on emploie le tribromure de phosphore. Seul le passage par l'intermédiaire du tosylate, qui conduit au bromure par réaction avec le dibromure de calcium, permet une conversion satisfaisante(177). Lorsque cette dernière reaction ne peut pas être utilisée, nous avons adapté la préparation avec le tribromure de phosphore, en particulier pour $HC \equiv C\ CH_2\ S\ CH_2\ CH_2\ Br$.

Les chlorures acétyleniques $RC \equiv C(CH_2)_n\ Cl$ $(n \geq 3)$ sont préparés par condensation de l'acétylure de lithium ou de sodium avec des dihalogénopolyméthylènes (Tableau 20) dans l'ammoniac liquide . Cette réaction, avec un montage expérimental convenable, est la plus facile à mettre en œuvre pour obtenir les chlorures acétyléniques avec des rendements satisfaisants.

Lors de la réaction de condensation de l'acétylure de sodium, la réaction d'élimination d'hydracide halogéné sur le dérivé dihalogéné $X(CH_2)_n\ Cl$ peut devenir importante en particulier lorsque n=3. Nous avons alors utilisé l'acétylure de lithium qui, comme certains auteurs l'ont souligné, conduit à un meilleur rendement en produit de condensation aux dépens de l'élimination. Il est probable que cette différence de réactivité entre les acétylures de lithium et de sodium soit liée à l'intervention de paires d'ions mais il ne semble pas que des études aient été faites pour le vérifier.

Les chlorures acétyléniques sont transformables en al-

(177) G. EGLINTON et M. WHITING - J. Chem. Soc., 1950, 3650.

(178) A. HENNE et K. GREENLEE - J. Am. Chem. Soc., 1945, 67, 484.

(179) N. NEWMAN et J. WOTIZ - J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 1292.

(180) M. DUCHON d'ENGENIERES, M. MIOCQUE et J. GAUTIER - Bull. Soc. Chim., 1964, 2478.

cool par la séquence réactionnelle : iodure-acétate[181]. Nous avons préparé de cette façon l'hexyne-5 ol-1, le phényl-5 pentyne-4 ol-1 et le phényl-6 hexyne-5 ol-1 (Tableau 21) . L'iodure synthétisé intermédiairement sert aussi à la préparation des amines secondaires (Tableau : 21).

Ces différentes séquences réactionnelles sont schématisées dans les tableaux qui suivent. Le Tableau 24 présente un récapitulatif des différents composés de départ synthétisés avec la référence du paragraphe qui leur correspond dans la partie expérimentale et celle du tableau où est decrit la séquence réactionnelle qui a permis de l'obtenir.

Nous avons adopté ce type de présentation afin de faciliter au lecteur la recherche de la préparation d'un composé donné. Cette recherche pourrait être rendue,en effet, délicate en raison des différents modes de préparation que nous avons utilisés et de la présentation condensée que nous lui avons donnée.

Les caractéristiques spectrales (IR, RMN) des composés acétyléniques que nous avons préparés sont regroupées à la suite des tableaux récapitulatifs de ce chapitre.

Dans la partie expérimentale, située à la fin de ce memoire, nous nous sommes efforcés de citer les références bibliographiques essentielles concernant chacun des composés et de mentionner leurs caractéristiques physiques (point d'ébullition Eb, indice de réfraction n_D), leurs principales vibrations infrarouge et parfois un résumé de leur spectre de R.M.N.

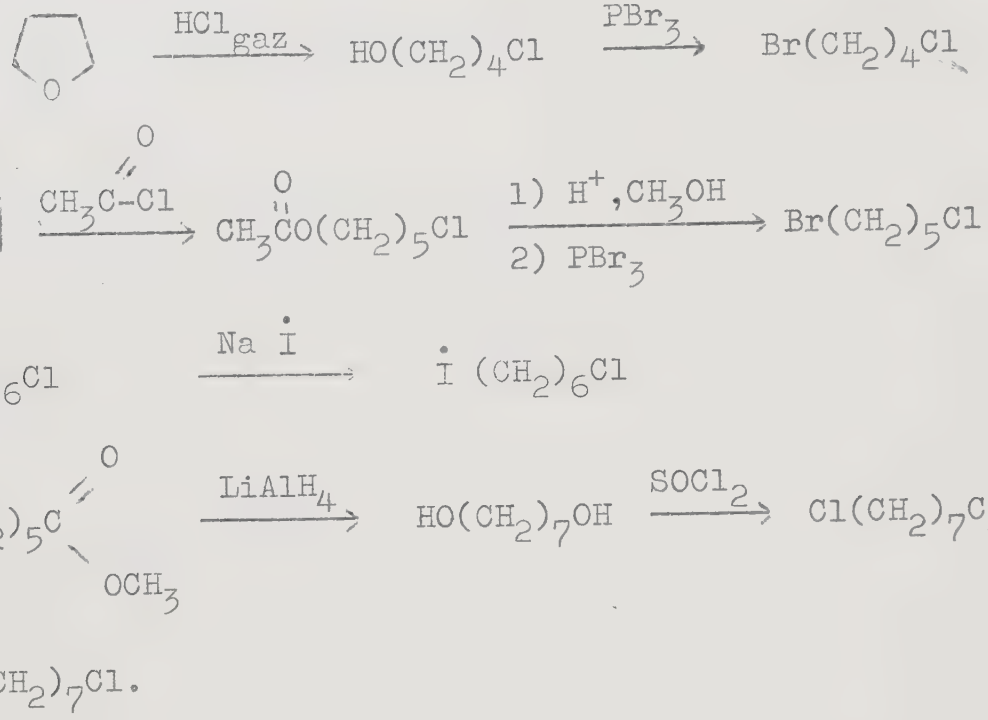
Les spectres I.R. et de R.M.N. de certaines molécules ou d'un élément d'une série, jamais synthétisées sont rassemblés dans l'appendice final.

(181) M. OHNO et A. HATANAKA - Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1962, 40, 322.

II-5. TABLEAUX DES SEQUENCES REACTIONNELLES

TABLEAU XX

SYNTHESE DE RC ≡ $C(CH_2)_n$ Cl A PARTIR DE $X(CH_2)_n$Cl.



RC ≡ C M (M = Li ou Na) + $X(CH_2)_n$Cl ⟶ RC ≡ $C(CH_2)_n$Cl

TABLEAU XXI

PREPARATION DES THIOLS, NITRITES ET N-CHLOROAMINES ACETYLENIQUES.

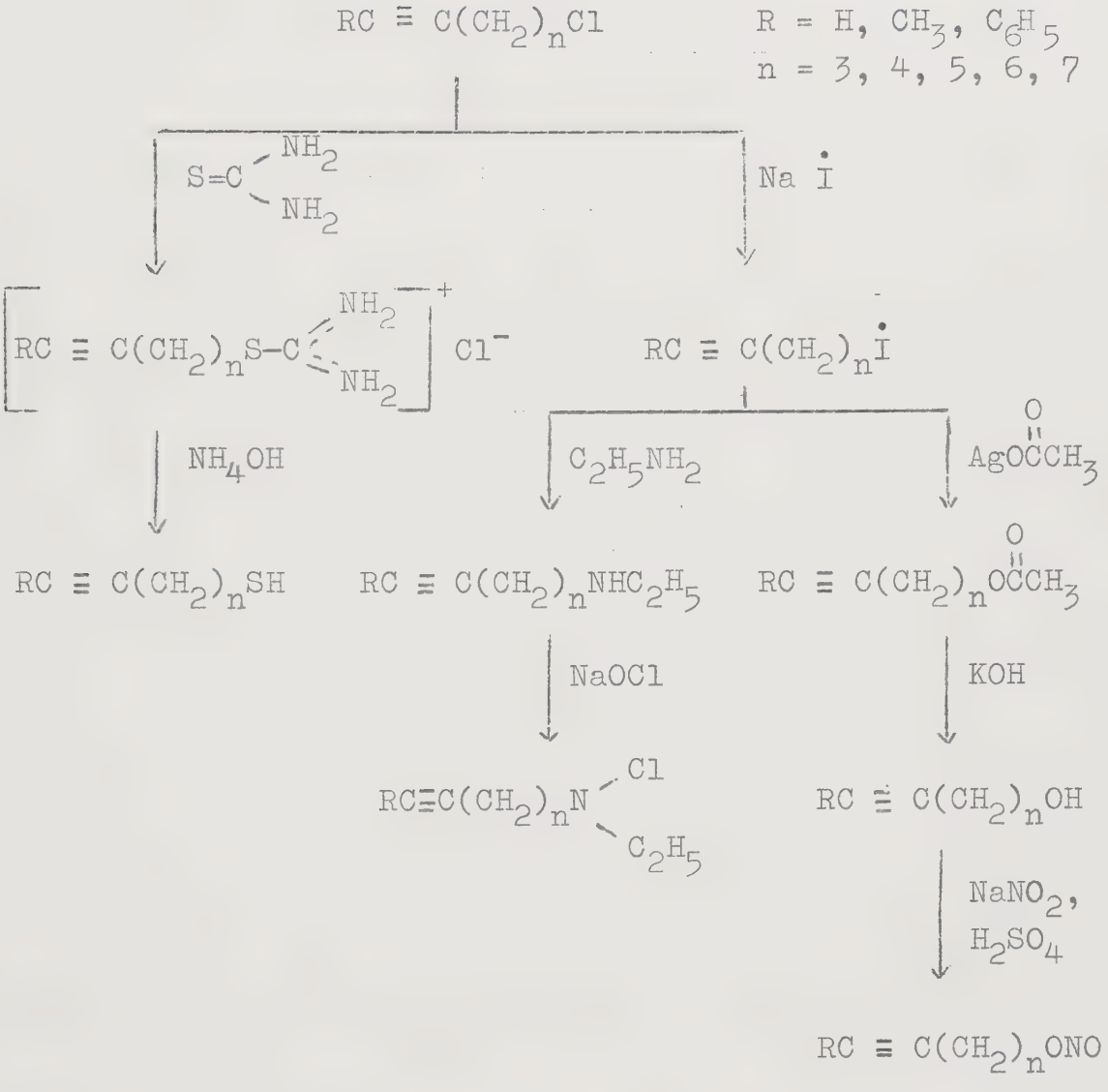
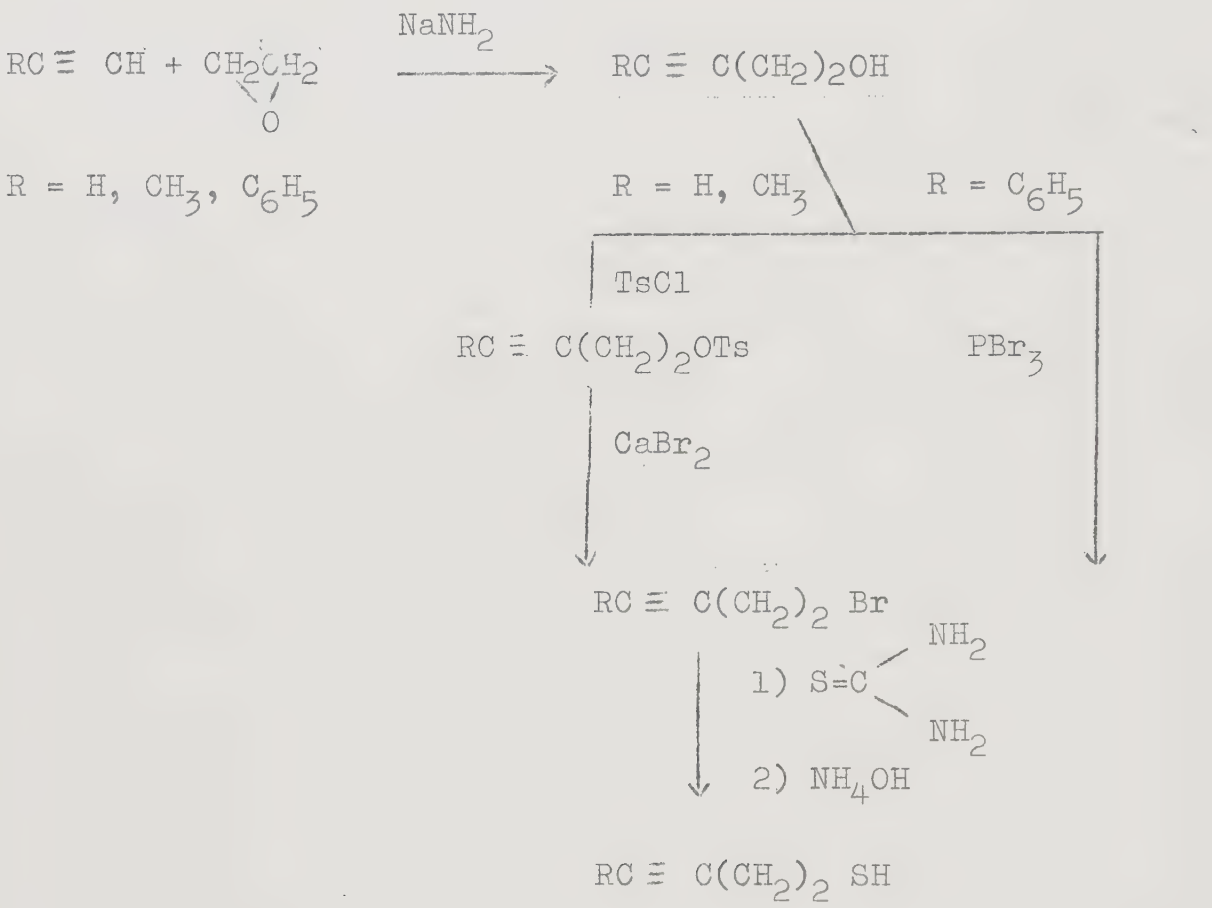


TABLEAU XXII

PREPARATION DES COMPOSES DE LA SERIE BUTYNE-3, DU BROMO-1 PENTYNE-4 ET DE L'HEXYNE-4 OL-1.



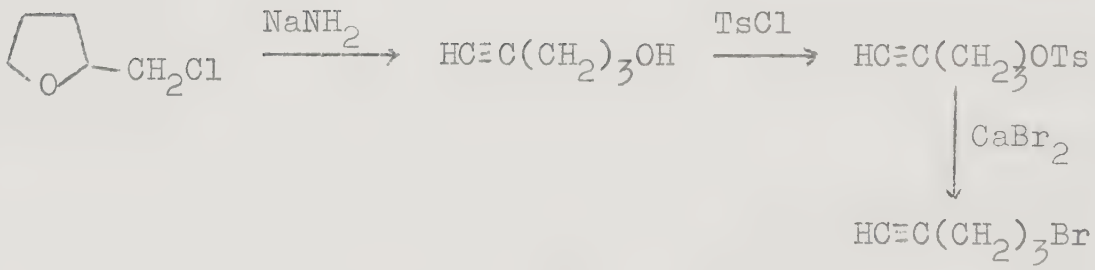


TABLEAU XXI

PREPARATION DES THIOLS, NITRITES ET N-CHLOROAMINES ACETYLENIQUES.

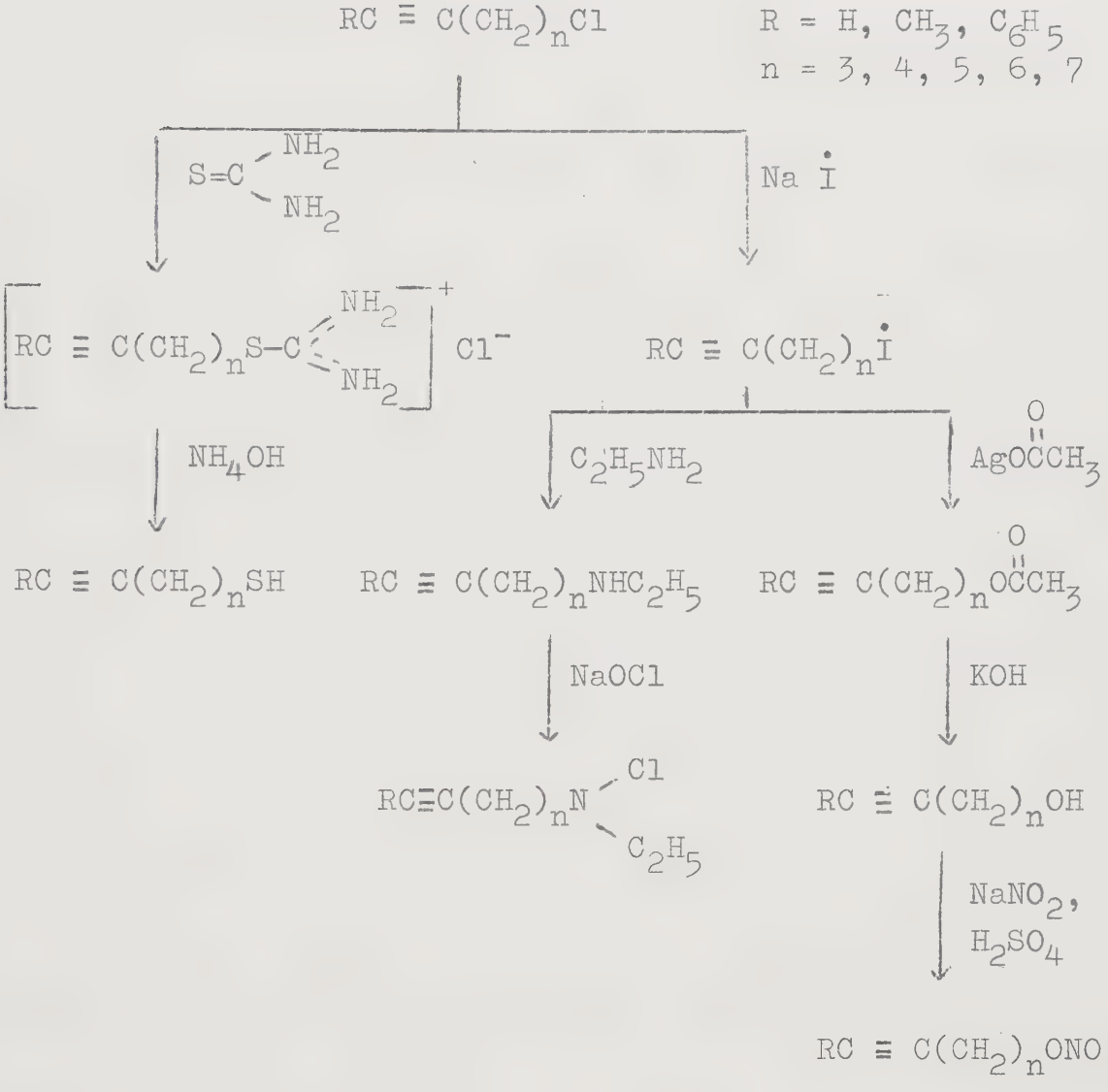
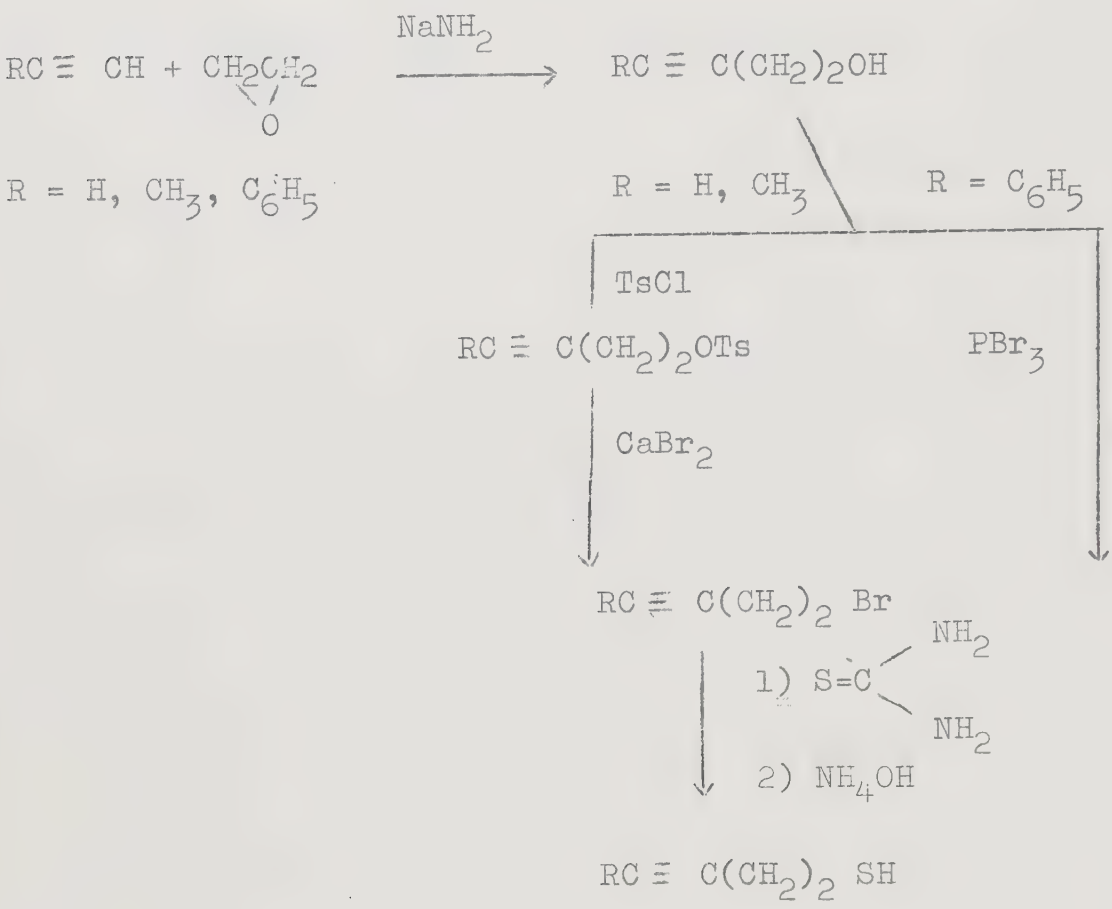


TABLEAU XXII

PREPARATION DES COMPOSES DE LA SERIE BUTYNE-3, DU BROMO-1 PENTYNE-4 ET DE L'HEXYNE-4 OL-1.



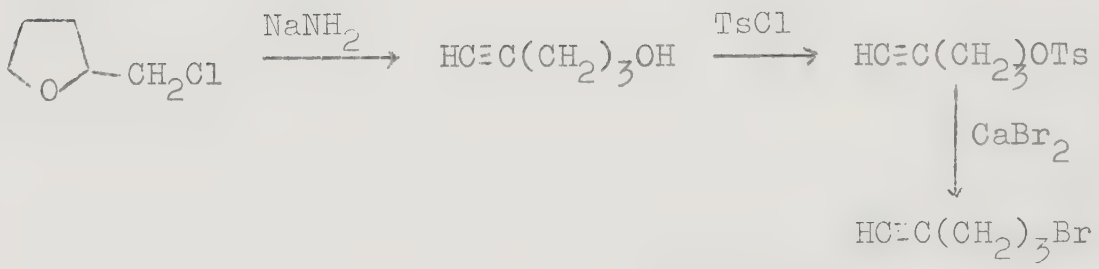


TABLEAU XXIII

PREPARATION DES COMPOSES DE LA SERIE

$HC \equiv C\ CH_2\ X\ CH_2\ CH_2\ Y$.

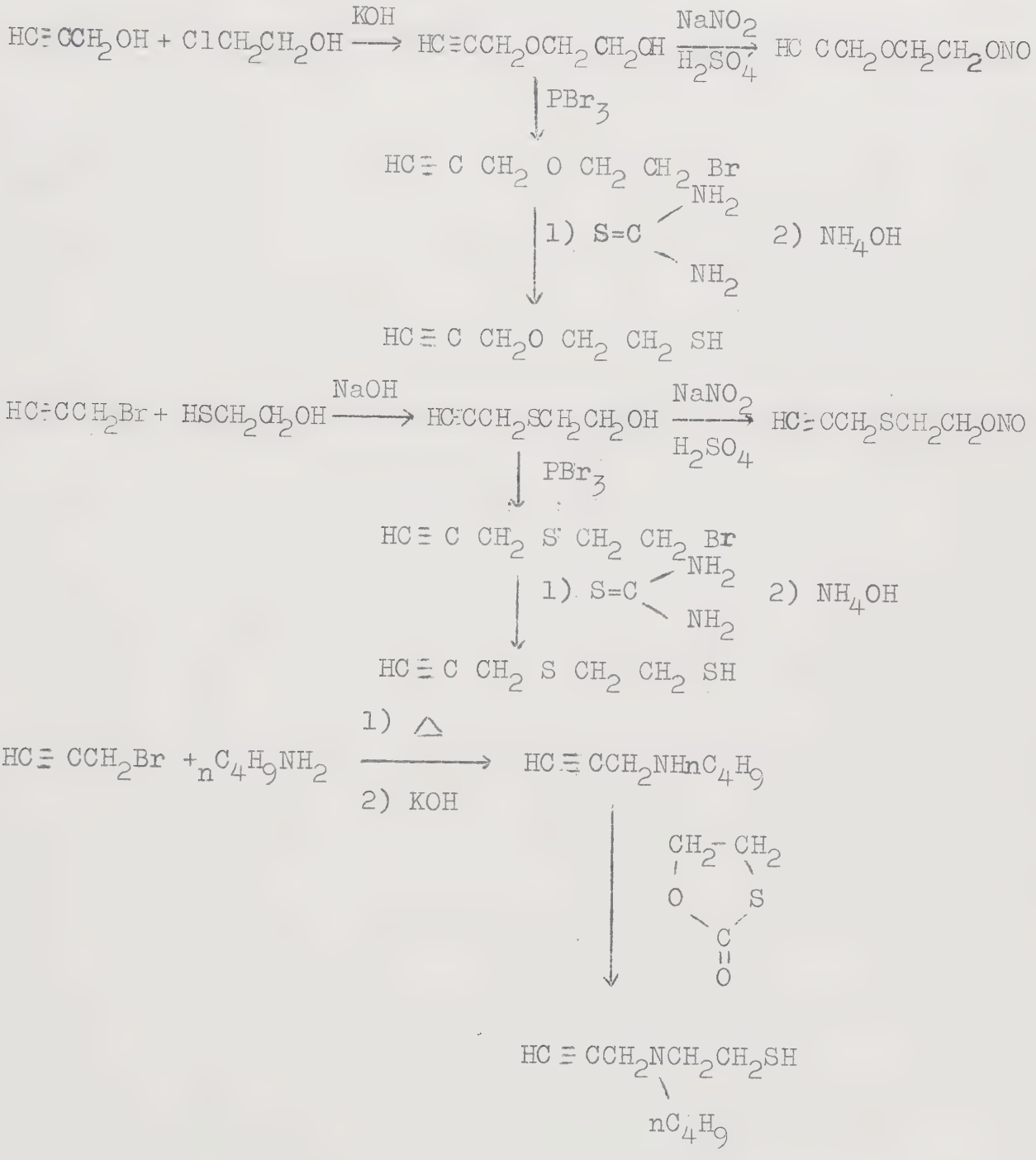


TABLEAU XXIV

TABLEAU RECAPITULATIF DES DIFFERENTS COMPOSES DE DEPART.

Fonction	Composés		Paragraphe de la Partie Expérimentale	Tableau
Halogénure	$HO(CH_2)_4Cl$		A 121	XX
	$CH_3CO(CH_2)_5Cl$		A 122	XX
	$Br(CH_2)_nCl$	n = 4	A 111	XX
		n = 5	A 112	XX
	$I(CH_2)_nCl$	n = 6,7	A 131	XX
	$RC\equiv C(CH_2)_nBr$	n=2, R=H,CH_3 n=3, R=H	A 116	XXII
	$C_6H_5C\equiv C(CH_2)_2Br$		A 114	XXII
	$HC\equiv CCH_2OCH_2CH_2Br$		A 113	XXIII
	$HC\equiv C\ CH_2SCH_2CH_2Br$		A 115	XXIII
	$RC\equiv C(CH_2)_nCl$	(n=3 à 7, R=H,CH_3,C_6H_5)	A 123	XX-XXI
	$RC\equiv C(CH_2)_nI$	(n=3, 4, 5,R=H) (n=3, 4, R=C_6H_5)	A 132	XXI
Alcool	$RC\equiv C(CH_2)_2OH$	R=H, CH_3,C_6H_5	A 212	XXII
	$HC\equiv C(CH_2)_3OH$		A 211	XXII
	$CH_3C\equiv C(CH_2)_3OH$		A 213	XXII
	$C_6H_5C\equiv C(CH_2)_3OH$		A 216	XXI
	$RC\equiv C(CH_2)_4OH$	R=H, C_6H_5	A 216	XXI
	$HC\equiv C\ CH_2\ O\ CH_2\ CH_2\ OH$		A 215	XXIII
	$HC\equiv C\ CH_2\ S\ CH_2\ CH_2\ OH$		A 214	XXIII
Tosylate	$RC\equiv C(CH_2)_nOH$	n=2, R=H,CH_3 n=3, R=H	A 22	XXII
Acétate	$RC\equiv C(CH_2)_nO\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$	n=3, R=C_6H_5 n=4, R=H,C_6H_5	A 23	XXI
Amine	$HC\equiv C\ CH_2\ NH(CH_2)_3CH_3$		A 311	XXIII
	$RC\equiv C(CH_2)_nNHC_2H_5$	n=3, R=H,C_6H_5	A 312	XXI

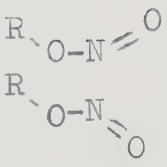
II-6. CARACTERISTIQUES DES SPECTRES INFRAROUGE ET DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DES COMPOSES ACETYLENIQUES PREPARES.

Spectrométrie Infrarouge

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer modèle 337 à double réseaux. L'imprécision sur l'absorption est de l'ordre de 10 cm^{-1} dans les conditions généralement employées. L'échantillon pur est déposé entre deux lames de bromure de potassium.

Liaison Absorbante	Groupement	Absorption en cm^{-1} (intensité) Vibrations de valence	Vibrations de déformation
	Triple liaison		
H-C	$HC \equiv CH_2$-	3300 (f)	640-630 (f,large)
C≡C	$HC \equiv C-CH_2$-	2110 (m)	
	$CH_3C \equiv CCH_2$-	2210 (fa)	
	$C_6H_5C \equiv CCH_2$-	2220-2200 (fa)	
	Halogénures		
C-Br	$-CH_2Br$	560 (f)	
C-Cl	$-CH_2Cl$	720 (f)	
C-I	$-CH_2I$	520-490 (f)	
	Alcool		
O-H	$-CH_2OH$	3500-3200 (f.large)	
C-O	$-CH_2OH$	1060-1050 (f)	
	Ether		
C-O	$-CH_2OCH_2$-	1105 (f)	
	Acétate		
O ‖ C	$-CH_2OC(=O)CH_3$	1740 (f)	

	Nitrite	
O-N	$-CH_2ONO$	800-780 (f,large)
N=O	$-CH_2ONO$	1640(f) et 1600(f)* isomère cis trans



	Amine secondaire	
N-H	$-CH_2NH\ CH_2$	3300-3200 (m,large) 1640(fa)730 (m,large)
C-N	$-CH_2NH\ CH_2$	1130 (m)
	N-Chloroamine	
N-Cl	$-CH_2NCl\ CH_2$	590-550 (deux raies, fa)
C-N	$-CH_2NCl\ CH_2$	1150 (m)
	Thiol	
S-H	$-CH_2SH$	2560-2550 (fa)
C-S	$-CH_2SH$	650(note) (fa)
	Disulfure	
S-S	$-CH_2S\ SCH_2$	510-500 (fa)

NOTE : Cette absorption est masquée par la vibration de déformation de l'hydrogène acétylénique dans la plupart de nos composés. Avec les acétyléniques disubstitués, la faiblesse de son intensité la rend difficilement repérable. SCOTT et McCULLOUGH (182) ont déterminé les zones d'absorption suivante pour le vibration de valence de la liaison C-S :

dans les thiols : 708-587 cm^{-1}
dans les sulfures : (deux raies) 750-695 cm^{-1}, 695-640 cm^{-1}
dans les disulfures symmétriques : 700-640 cm^{-1}

Résonance Magnétique Nucléaire

La plupart des spectres de R.M.N. ont été réalisés sur un appareil Varian A60 à 60 MC. Les échantillons étaient en

(182) D. SCOTT et J. McCULLOUGH - J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 3554.

solution dans le tétrachlorure de carbone à la temperature ambiante.

Hydrogène acétylénique ($HC\equiv C-$)

type	déplacement en ppm	couplage
$HC\equiv C(CH_2)_n$ n 2	2,7 - 1,8	$H-C\equiv C-\overset{H}{\underset{H}{C}}-$: 2,5 Hz
$HC\equiv C\ CH_2X$ X=O,S,N	2,6 - 2,2	

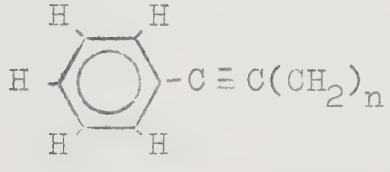
Méthyle substituant la triple liaison ($CH_3C\equiv C-$)

type	déplacement en ppm	couplage
$CH_3C\equiv C(CH_2)_n$	1,8-1,7	$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-C\equiv C-\overset{H}{\underset{H}{C}}-$: 2,5 Hz

Méthylène substituant la triple liaison ($RC\equiv C\ CH_2-$)

type	déplacement en ppm	couplage
$RC\equiv C-CH_2\ CH_2CH_2$ R=H, CH_3, C_6H_5	2,5 - 2	
$RC\equiv C\ CH_2CH_2X$ R=H, CH_3, C_6H_5 ; X=Br,OH	2,5 - 2,4	
$HC\equiv C\ CH_2\ X$ -		$H-C\equiv C-\overset{H}{\underset{H}{C}}$: 2,5 Hz
X=O-	4,2 - 4,1	
=N<	3,4 - 3,3	
=S-	3,3 - 3,2	

Phényle substituant la triple liaison

type	déplacement en ppm
	7,3 - 7,1

Fonction thiol[183]

type	déplacement en ppm	couplage
$-CH_2SH$	1,1 - 1,5	$-\overset{H}{\underset{H}{C}}-S-H$: 8-7,5 Hz

(183) M. ROUSSELOT et M. MARTIN - Compt. Rend. Acad. Sc.(C) 1966, 262, 1445.

CHAPITRE III

CYCLISATION DE THIOLS ACETYLENIQUES .

A l'état naturel les thiols sont relativement rares; mais ils sont connus et réputés pour leur odeur forte et désagréable. Quelques exemples illustrent cette célébrité. La mofette ou moufette, mammifère carnivore d'Amérique, sécrète pour dissuader ses adversaires du butane thiol, composé très malodorant.

Le méthane et l'éthane thiol se trouvent en proportion variable dans le gaz naturel. L'odeur du méthane thiol est aussi bien connue des mangeurs d'asperges.

Les sulfures sont plus abondants dans la nature ; on les rencontre dans de nombreuses substances animales ou végétales.

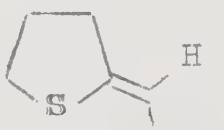
La chimie des composés du soufre, des thiols et des sulfures en particulier, a des applications industrielles variées : polymères (caoutchouc, bakélite, plastique ...), insect icides, produits pharmaceutiques, pétroléochimie, etc...

Dans la plupart de ces applications des radicaux thiyles sont impliqués, mettant en évidence le rôle de plus en plus important de la chimie radicalaire.

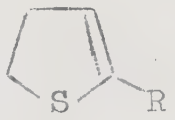
Simultanément à l'importance grandissante dans l'industrie des réactions initiées photochimiquement, les additions de radicaux thiyles sur des composés insaturés offrent d'intéressantes possibilités synthétiques comme le montre une récente publication de GRIESBAUM[49-c].

Par ailleurs, les premiers résultats d'hétérocyclisation radicalaire de thiols éthyléniques (voir § I-5.3.1) et le fait que les thiols s'additionnent intermoléculairement sur les triples liaisons (voir § I-4.3) nous ont amené à étudier la cyclisation des thiols acétyléniques. Sur la triple liaison deux types d'addition sont possibles : l'une nucléophile, l'autre radicalaire. Cette alternative ne se retrouve pas avec les éthyléniques dont la double liaison n'est pas conjuguée. A priori elle permettrait de conduire à deux types d'hétérocycles d'après les règles d'orientation des additions intermoléculaires.

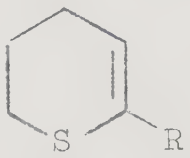
Les hétérocycles sulfurés éthyléniques susceptibles de se former sont difficilement accessibles par d'autres voies de synthèse. A notre connaissance, seulsquelques composés des séries thiacyclopentène-2 et thiacyclohexène-2 ont été préparés :



Réf. (37)(note)

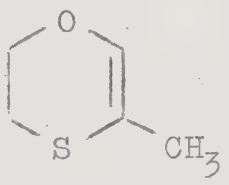


R=H (184)
R=CH_3(185)

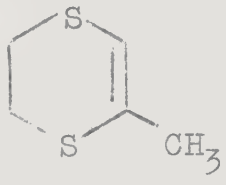


(186, 184-b)
(187)

Il faut signaler aussi la préparation par BOTTINI et BÖTTNER des deux hétérocycles suivants:



Réf. (27)



(36)

Cette étude d'hétérocyclisation de thiols acétyléniques semblait aussi pouvoir apporter une contribution à la compréhension des mécanismes d'hétérocyclisation et des réactivités des radicaux thiyles et vinyles.

Note : Ce cycle a été obtenu par cyclisation nucléophile de $C_6H_5C \equiv C(CH_2)_3SH$

(184-a) S. BIRCH et D. McALLEN - Nature, 1950, 165, 899.
-b) A. COHEN et J. STEELE - J. Org. Chem., 1966, 2333.
(185) Y. YUREV et N. MAKAROV - Zhur. Obschei Khim, 1958, 28, 885.
(186-a) R. NAYLOR - J. Chem. Soc., 1949, 2752.
-b) W. PARHAM, L. CHRISTENSEN, S. GROEN et D. DODSON - J. Org. Chem., 1964, 2211.
(187) L. BATEMAN et R. GLAZEBROOK - J. Chem. Soc.,1958,2834.

Nous avons essayé de cycliser radicalairement quatre séries de thiols acétyléniques :

$HC \equiv C(CH_2)_nSH$	n = 2, 3, 4, 5, 6, 7
$CH_3C \equiv C(CH_2)_nSH$	n = 2, 3, 4, 5
$C_6H_5C \equiv C(CH_2)_nSH$	n = 2, 3, 4, 5
$HC \equiv C\ CH_2\ X\ CH_2CH_2SH$	X = O, S, $N\text{-}nC_4H_9$

Dans des conditions nucléophiles, nous ne nous sommes intéressés qu'aux thiols :

	$HC \equiv C(CH_2)_nSH$	n = 2, 3, 4, 5
et	$HC \equiv C\ CH_2\ X\ CH_2\ CH_2\ SH$	X = O, S, $N\text{-}nC_4H_9$

III - 1. CYCLISATION PAR ADDITION NUCLEOPHILE

Ce type de cyclisation avec des thiols acétyléniques a été mis en évidence fortuitement dans le cadre d'autres travaux (cf. §-I-5.3.2). Seuls TRUCE et KLINGLER[37] ont essayé de cycliser nucléophilement un thiol acétylénique, étendant ainsi à une réaction intramoléculaire les résultats de leurs études sur les additions nucléophiles sur les triples liaisons. Il se trouve que les conditions expérimentales choisies par ces auteurs sont semblables à cellesque nous avons mises au point avant que ne paraissent leur publication. En effet, nous avons essayé les processus expérimentaux qui permettent d'additionner habituellement des thiolates sur des triples liaisons : ces tentatives se sont révélées infructueuses ; elles ne nous ont pas permis d'obtenir des hétérocycles avec des rendements convenables mais elles ont orienté nos efforts vers un résultat satisfaisant en définitive. C'est pourquoi nous les résumerons brièvement.

III-1.1 Clhoix des conditions expérimentales

Lors de l'addition nucléophile intermoléculaire d'un thiol sur une triple liaison, le thiolate est en général préparé "in situ" par réaction d'échange avec l'éthanolate ou le méthanolate de sodium, à reflux dans l'alcool correspondant : (19, 21) :

$$RSH + CH_3O^-Na^+ \xrightleftharpoons{CH_3OH} RS^-Na^+ + CH_3OH$$

Appliqué au pentyne-4 thiol-1 ce mode de préparation ne nous a pas permis d'observer la cyclisation nucléophile du thiolate (essai n° 300).

Cet échec peut être dû à deux raisons : d'une part à la polymérisation du thiol acétylénique ou des produits de cyclisation et d'autre part à la difficulté de récupérer très peu de produit dans un volume important de solvant dont le

point d'ébullition est relativement proche de celui des cycles susceptibles de se former.

Nous inspirant de la cyclisation du pentyne-4 ol-1 de PAUL et TCHELITCHEFF[24-a] nous avons alors préparé le thiolate par action de l'amidure de sodium sur le thiol en solution dans du tétrahydrofuranne anhydre :

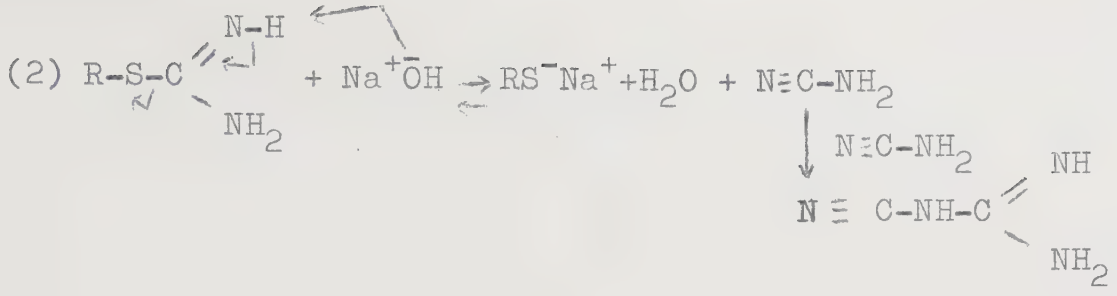
$$RSH + Na^+NH_2^- \longrightarrow RS^-Na^+ + NH_3\uparrow$$

Ce mode expérimental permet d'obtenir des produits de cyclisation mais il n'est pas entièrement satisfaisant car il reste du thiol dans le mélange de cycles que l'on recueille. En outre la formation de plusieurs hétérocycles nous amène à douter de la nature exclusivement nucléophile de ce processus de cyclisation (essai n° 303).

Nous avons essayé en vain d'améliorer ce mode expérimental en opérant avec des temps de reflux plus longs ou au contraire à une température moins élevée.

A la suite de ces résultats décevants nous avons orienté nos recherches dans le sens d'une observation que nous avions faite lors de la mise au point de la préparation des thiols acétyléniques. Nous avions, en effet, constaté que l'hydrolyse du sel de thiouronium par des bases fortes comme la soude ou la potasse donnait à côté du thiol attendu un pourcentage important de cycle. C'est pourquoi nous avons essayé d'obtenir directement des produits de cyclisation en modifiant les conditions expérimentales de cette hydrolyse en particulier en augmentant la température et la concentration en base. Nous rappellerons brièvement les conditions de cette hydrolyse. En solution aqueuse la soude réagit sur le sel de thiouronium d'un halogènure ; il se forme le thiol correspondant par l'intermédiaire du thiolate ; ce thiol très peu soluble dans l'eau se sépare :

(1) $\left[RS-C(NH_2)=NH_2\right]^+ X^- + NaOH \longrightarrow NaX + H_2O + RS-C(=N-H)-NH_2$



(2) $R-S-C(=N-H)-NH_2 + Na^+OH^- \rightleftharpoons RS^-Na^+ + H_2O + N\equiv C-NH_2$

$N\equiv C-NH_2 \rightarrow N\equiv C-NH-C(=NH)-NH_2$

(3) $RS^- Na^+ + H_2O \rightleftharpoons NaOH + RSH$

Plus le mélange réactionnel est chaud et basique plus l'équilibre (3) est déplacé vers la gauche c'est-à-dire vers la forme thiolate soluble dans l'eau. Il en est de même au fur et à mesure que le thiolate réagit par addition intramoléculaire sur une triple liaison par exemple.

Ce processus expérimental présente l'avantage de ne pas nécessiter l'isolement du thiol. Il suffit d'additionner lentement 0,1 mole de sel de thiouronium, dissoute dans 100 ml d'eau, à la même quantité d'eau contenant 12 g (0,3 mole) de soude et un peu d'hydroquinone. Au cours de l'addition on agite fortement le mélange réactionnel que l'on chauffe à 60-80°C en présence d'azote.

A la fin de l'addition, le chauffage et l'agitation sont maintenus environ une heure. Après refroidissement, on décante la phase supérieure organique. La phase aqueuse est extraite plusieurs fois à l'éther. La phase organique supérieure et les phases éthérées sont jointes et mises à sécher sur sulfate de magnésium. L'éther évaporé, on distille sous vide le résidu.

Ce mode expérimental nous a donné des résultats satisfaisants (tableau 25). Il a été appliqué aux thiols $HC\equiv C(CH_2)_nSH$ (n = 3, 4, 5) et $HC\equiv C\ CH_2XCH_2CH_2SH$ (X = O,S).

Il a dû être légèrement modifié dans le cas où $X = N-nC_4H_9$, car ce thiol n'a pas été préparé à partir d'un sel de thiouronium. Le thiol a donc été additionné directement, de la même façon, dans la solution de soude.

Lorsque n=2, nous avons observé la cyclisation du

butyne-3 thiol-1 au cours de sa préparation dans les conditions habituelles c'est-à-dire en effectuant l'hydrolyse du sel de thiouronium à 45°C avec de l'ammoniaque 29 %.

III-1.2 Résultats expérimentaux - Interprétation

La partie expérimentale de ces essais de cyclisation se trouve au paragraphe C-2. Les résultats sont regroupés dans le tableau n° 25. Les rendements sont calculés à partir du sel de thiouronium sauf dans le cas de $HC\equiv C\,CH_2N(nC_4H_9)\,CH_2CH_2SH$.

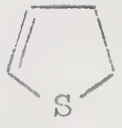
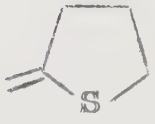
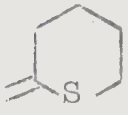
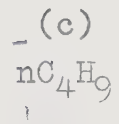
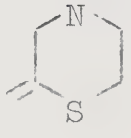
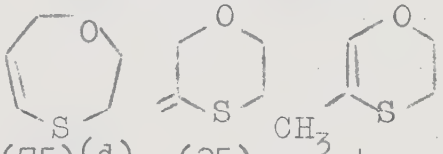
Pour pouvoir les comparer avec les résultats d'hétérocyclisation radicalaire, il faut tenir compte que les rendements de ces derniers sont calculés à partir du thiol isolé et purifié. C'est ainsi que pour le pentyne-4 thiol-1, dans le meilleur des cas, nous avons obtenu un rendement avoisinant 60 % en cycles résultant d'une hétérocyclisation radicalaire (cf. § II-2.2). Ce thiol avait été préparé avec un rendement de 70 % à partir du sel de thiouronium.

L'obtention des hétérocycles découlant du processus radicalaire se fait donc avec un rendement de 42 % à partir du sel de thiouronium.

Ce rendement est légèrement inférieur à celui observé par hétérocyclisation nucléophile.

TABLEAU XXV

CYCLISATION NUCLEOPHILE DE THIOLATES ACETYLENIQUES OBTENUS INTERMEDIAIREMENT LORS DE L'HYDROLYSE ALCALINE DES SELS DE THIOURONIUM CORRESPONDANTS.

Essai n°		Cycles obtenus	Rendement(a) en %
302	$HC\equiv C-CH_2)_2SH$		45
301	$HC\equiv C(CH_2)_3SH$		59(b)
304	$HC\equiv C(CH_2)_4SH$		20
305	$HC\equiv C(CH_2)_5SH$	 (c)	-
306	$HC\equiv C(CH_2)N(nC_4H_9)CH_2CH_2SH$ (f)		50
307	$HC\equiv C\ CH_2S\ CH_2CH_2SH$	(85)(d) (15)	56
308	$HC\equiv C\ CH_2OCH_2CH_2SH$ (e)	 (75)(d) (25) traces	51

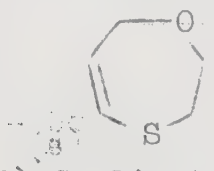
(a) Il reste dans tous les essais des traces plus ou moins décelables de thiol de départ (moins de 2 %). De même il se forme des quantités de polymères variables de 10 à 30 %.

(b) La température du mélange réactionnel n'a pas dépassé 60°C

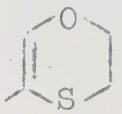
(c) On distille environ 10 % de thiol qui contiennent d'après la CPV des traces d'un second composé. Il reste 80 % de polymères.

(d) Ces pourcentages ont été calculés par CPV et d'après le spectre de RMN du mélange.

(e) Deux essais ont donnés des résultats identiques quant à la taille des cycles. Il faut noter toutefois qu'en cyclisant directement le thiol comme pour X = N-nC_4H_9, nous avons obtenu avec un rendement de 45 % un mélange de 80 % de :



et de 20 % de

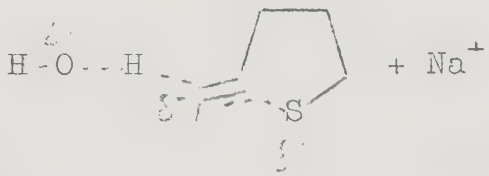


(essai n° 309).

(f) Cyclisation du thiol acétylénique en milieu basique.

Le caractère nucléophile de ces additions intramoléculaires semble difficilement constestable ; les conditions expérimentales impliquent en effet la formation d'un thiolate La présence d'hydroquinone et l'absence d'oxygène (atmosphère d'azote) inhibent le développement de processus radicalaires.

Le mécanisme de la cyclisation du pentyne-4 thiol-1 par exemple peut être schématiser de la façon suivante :



Ce mécanisme ionique peut-il intervenir au cours d'essai de cyclisation radicalaire ?

D'une part il parait improbable voire impossible qu'une fois le thiol distillé et mis en solution dans un solvant hydrocarbonné (n-Pentane, n-Hexane, cyclohexane ou benzène) nous puissions avoir formation du thiolate en l'absence de catalyseur basique.

D'autre part, même si ce thiolate pouvait se former en présence de traces de base, nous avons vérifié que le thiol ne se cyclisait pas dans des conditions expérimentales sembla-

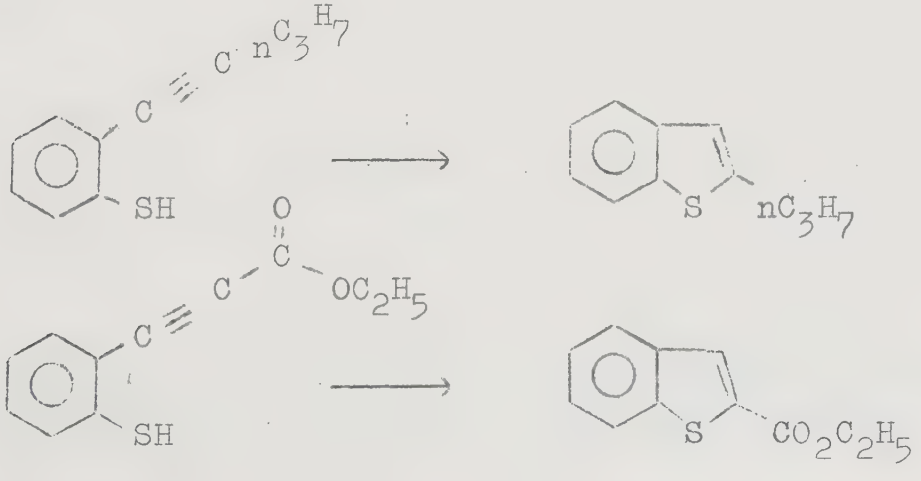
bles à celles des cyclisations radicalaires. C'est ainsi que l'hexyne-5 thiol-1 en présence d'éthanolate de sodium , chauffé à reflux avec 250 ml de n-Pentane sous atmosphère d'azote pendant 48 heures donne moins de 5 % de méthylène-2 thiacyclohexane. Ce résultat est en accord avec les travaux de TRUCE[38] de KAMPMEIER[80] qui arrivent à la conclusion qu'une addition nucléophile d'un thiolate sur une acétylénique est à exclure dans des conditions radicalaires.

Le butyne-3 thiol-1 se cyclise en thiacyclopentène-2. Le thiolate s'additionne sur le carbone acétylénique qui n'est pas substitué. L'explication de cette addition inversée d'un nucléophile sur une triple liaison est malaisée.

La cyclisation par addition intramoléculaire d'un radical thiyle au lieu de l'anion thiolate semble pouvoir être écartée puisque nous avons opéré en présence d'un inhibiteur et sous atmosphère d'azote et qu'en outre ce thiol ne se cyclise pas par initiation radicalaire (voir § III-4.1)

Nous nous contenterons d'émettre des hypothèses purement qualitatives sur les facteurs qui favorisent cette cyclisation anormale.

La plus fondée concerne les effets stériques : la formation d'un état de transition cyclique à quatres chaînons avec une double liaison exocyclique nécessite certainement beaucoup trop d'énergie du fait des contraintes qu'elle implique. Quoique moins significatives les cyclisations observées par MALTE et CASTRO[35] peuvent soutenir cette hypothèse :



Les autres hypothèses, qui reposent sur l'influence des effets électroniques, nous semblent moins valables.

Habituellement l'addition d'un nucléophile sur une triple liaison monosubstituée par un groupement alkyle est dirigée sur le carbone acétylénique substitué légèrement déficient en électrons π ; le groupement alkyle donneur d'électron par l'intermédiaire de la liaison σ ($C_{sp_3} \rightarrow C_{sp}$) enrichit la densité électronique de ce carbone acétylénique qui de ce fait à moins tendance à retenir ses électrons π servant à le lier avec l'autre carbone de la triple liaison. Dans le cas du butyne-3 thiol-1, il semble peu probable que l'électronégativité du soufre puisse transmettre le long de l'enchaînement carboné un déplacement électronique suffisant pour inverser la répartition des charges π des carbone de la triple liaison.

On pourrait aussi invoquer l'effet électronique proposé par BOTTINI, CORSON et BÖTTNER[25] pour expliquer la formation de dioxa-1,5 cycloheptène-2 à partir de propargyloxy éthanol.

Des deux états de transition possibles :

celui conduisant à un cycle à cinq chaînons serait stabilisé puisque la charge négative se développerait plus facilement sur le carbone acétylénique plus proche du soufre dans l'enchaînement et donc plus sensible à son électronégativité.

Le pentyne-4 thiol-1 et l'hexyne-5 thiol-1 donnent les cycles normalement attendus c'est-à-dire ceux qui résultent de l'addition intramoléculaire de l'anion thiolate sur le carbone substitué de la triple liaison[21].

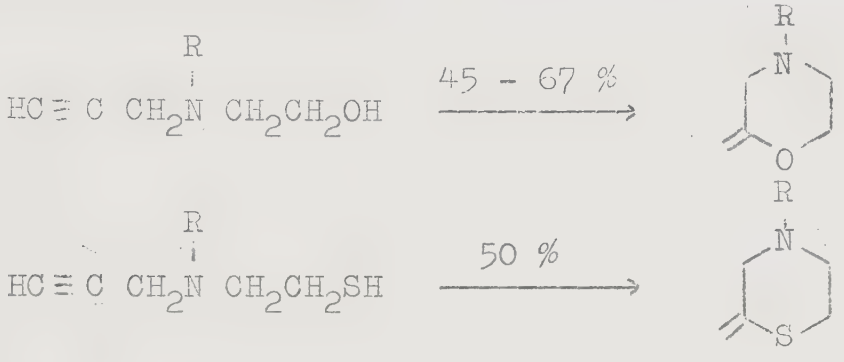
L'heptyne-6 thiol-1 ne se cyclise pas mais se polymérise. Quoiqu'aucune étude de cette polymérisation n'ait été entreprise, il semble logique qu'elle découle d'additions nucléophiles

intermoléculaires successives.

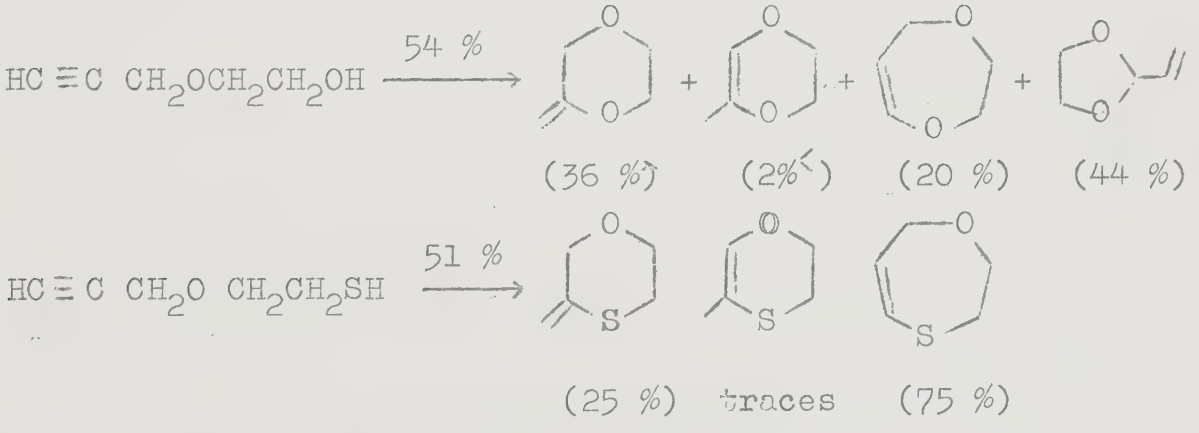
Les cyclisations des thiols $HC\equiv C\ CH_2\ X\ CH_2CH_2SH$ peuvent être comparées à celles des alcools homologues, effectuées par BOTTINI et ses collaborateurs[25, 26, 27].

D'après ces auteurs, dans des conditions expérimentales semblables aux nôtres[note], le réarrangement prototropique, -arrachement d'un hydrogène propargylique par une base-, se fait relativement lentement lorsque X=N-R et O. Par contre lorsque X=S, le réarrangement prototropique est plus rapide que la cyclisation directe de l'alcoolate.

Lorsque X=N-R le remplacement de l'alcoolate par un thiolate ne modifie pas sensiblement le déroulement de l'hétérocyclisation nucléophile (addition MARKOVNIKOF).



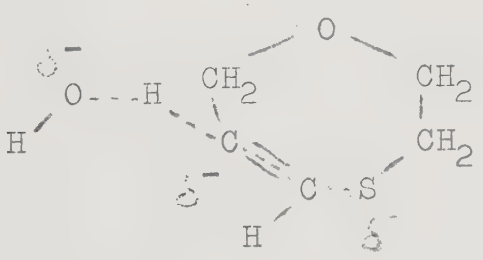
Lorsque X=O, l'orientation de l'addition du thiolate sur la triple liaison comme celle de l'alcoolate, n'est pas univoque.

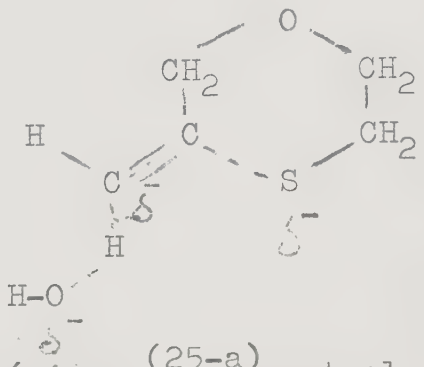


Note : ces auteurs chauffent à reflux dans une solution de soude 2N les alcools : $HC\equiv C\ CH_2XCH_2CH_2OH$.

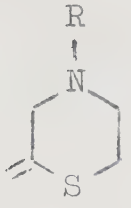
Ce comportement du thiolate peut s'expliquer en invoquant les mêmes facteurs électroniques et stériques que ceux mis en jeu au cours de l'hétérocyclisation des alcoolates[25-a].

Dans les deux états de transition possibles menant aux cycles à six et sept chaînons respectivement, l'oxygène, qui est le plus électronégatif des hétéroatomes X, favorise l'apparition d'une charge négative sur le carbone acétylénique le plus proche[25-a]. C'est à dire que l'état de transition à sept chaînons est favorisé ; de plus la plus grande polarisabilité du thiolate par rapport à l'alcoolate et la plus faible électronégativité du soufre par rapport à l'oxygène ne peuvent qu'augmenter la charge négative sur le carbone acétylénique le plus proche de l'oxygène. Il semble donc logique que le rendement en cycle à sept chaînons soit plus important avec le thiolate que pour l'alcoolate.

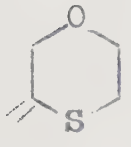




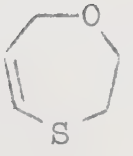
L'influence des facteurs stériques[25-a] est plus difficile à définir. Si on compare les cas où le rearrangement prototropique est relativement lent par rapport à l'addition intramoléculaire sur la triple liaison, c'est-à-dire lorsque X=N-R et X=O, les géométries des cycles susceptibles de se former, qui peuvent être approximativement assimilées à celles des états de transition, sont sensiblement modifiées lorsque l'on passe de X=N-R à X=O. Les angles, les directions et les longueurs de liaison CH_2-X-CH_2 sont différentes. Les interactions de non liaison qui en résultent, rendent probablement la méthylène-2 thiamorpholine plus stable que l'hétérocycle isomère à sept chaînons lorsque X=N-R alors que pour X=O cette différence de stabilité entre les hétérocycles à six et sept chaînons est, peut être, moins nette : Schématiquement :



plus stable que

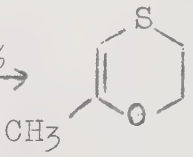


stabilité semblable à



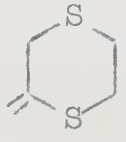
Lorsque X=S, le réarrangement prototropique est plus rapide que la cyclisation directe de l'alcoolate ; on a :

$$HC\equiv CCH_2SCH_2CH_2OH \longrightarrow \begin{matrix} H_2C{=}C{=}C\text{-}SCH_2CH_2OH \\ \downarrow \\ CH_3C\equiv C\text{-}SCH_2CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow{50\ \%}$$



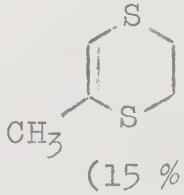
Dans le cas du thiolate, on obtient les deux cycles à six chaînons :

$$HC\equiv CCH_2SCH_2CH_2SH \xrightarrow{56\ \%}$$



(85 %)

+

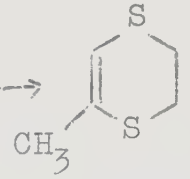


(15 %)

Il semble improbable, d'après BOTTINI et BÖTTNER[27] que la méthylène-2 dithia-1,4 cyclohexane puisse se transposer en méthyl-1 dithia-3,6 cyclohexène dans nos conditions opératoires.

Ce dernier hétérocycle résulte donc vraisemblablement d'une addition du thiolate après réarrangement prototropique, soit sur la forme allénique soit sur la triple liaison qui aurait migré.

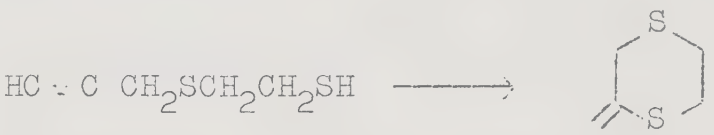
$$HC\equiv CCH_2SCH_2CH_2SH \xrightarrow{NaOH} \begin{matrix} H_2C{=}C{=}C\text{-}SCH_2CH_2SH \\ \downarrow \\ CH_3C\equiv C\text{-}SCH_2CH_2SH \end{matrix} \longrightarrow$$



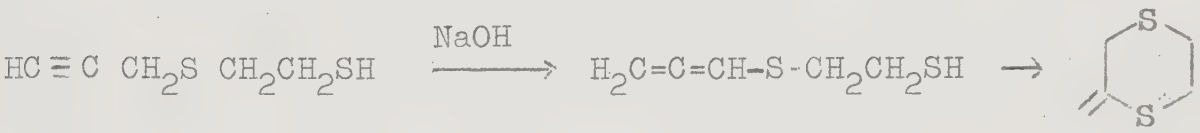
Par contre la formation du méthylène-2 dithia-1,4 cyclohexane peut résulter de l'addition du thiolate sur la

triple liaison non réarrangée, comme pour X=N-R. L'addition intramoléculaire du thiolate serait alors plus rapide que le réarrangement prototropique de la triple liaison.

Ce résultat serait logique puisqu'un thiolate est meilleur agent nucléophile qu'un alcoolate.



Mais cet hétérocycle peut aussi résulter de l'addition du thiolate sur le carbone central de la forme allénique [21] issue du réarrangement prototropique de la triple liaison.



Il nous est actuellement impossible de trancher entre l'un ou l'autre de ces deux processus qui, en outre, peuvent aller de pair.

III-2 CYCLISATION PAR ADDITION RADICALAIRE : CONDITIONS EXPERIMENTALES, RESULTATS.

Un siècle après la découverte de la fonction thiol en 1834 par ZEISE[188], BURKHARDT[189] invoquait l'intervention de radicaux thiyles pour expliquer l'addition anti-MARKOVNIKOV du thiophénol sur les oléfines. Quelques années plus tard le mécanisme radicalaire en chaîne était postulé. La majorité des publications sur la réactivité des radicaux thiyles apparaissent après 1940, date à laquelle MAYO et WALLING[71] ont fait une première revue des réactions à mécanisme radicalaire en chaîne. Las radicaux thiyles sont depuis lors acceptés sans équivoque comme intermédiaires. Il n'y a pas de bonnes raisons qui uissent nous faire douter de leur existence. Quoique le radical thiyle soit une espèce très réactive et à durée de vie très courte, ce qui le rend indétectable à la température ambiante par des techniques physiques, de nombreuses preuves de son existence sont données indirectement à partir d'études cinétiques et des produits formés (piégeage par tC_4H_9NO). Toutefois, certains radicaux thiyles, produits par photolyse de disulfures, de sulfures[49-b] ou de thiols[190] ont pu être détectés et identifiés directement, à la température de l'azote liquide, par résonance paramagnétique électronique.

Pendant ces toutes dernières années, la compréhension de la réactivité des radicaux thiyles a été intimement liée à celle des autres radicaux spécialement en ce qui concerne les réactions d'addition sur des éthyléniques et des acétyléniques.

(188) W. ZEISE - Lie big's Ann, 1834, 11,1.
(189) G. BURKHARDT - Trans.Faraday.Soc., 1934, 30, 18.
(190) D. VOLMAN, J. WOLSTENHOLME et S. HADLEY - J. Phys. Chem., 1967, 71, 1798.

L'état de nos connaissances concernant les réactions d'addition inter et intramoléculaires des radicaux thiyles sur les doubles liaisons a été présenté aux paragraphes I-4.3 et I.5.3. La réaction d'addition intramoléculaire du radical thiyle sur la triple liaison n'a jamais été étudiée systématiquement.

Par ailleurs, aucun essai d'obtention d'hétérocycle par ce type d'addition n'avait été tenté. C'est pourquoi, après avoir réussi à synthétiser des thiols acétyléniques, nous nous sommes efforcés de les cycliser radicalairement. Pour ce faire nous avons mis au point des conditions opératoires qui d'une part initient convenablement la formation de radical thiyle par homolyse de la liaison S-H et d'autre part favorisent son addition intramoléculaire sur la triple liaison.

La plupart des hétérocycles sulfurés éthyléniques obtenus, qui n'avaient jamais été préparés par d'autre mode de synthèse, ont été identifiés par les méthodes spectrométriques et d'analyses habituelles (analyse élémentaire, SM, RMN, IR, UV).

III-2.1 Formation du radical thiyle

Parmi les diverses méthodes de formation de radicaux thiyles, notre choix s'est porté sur celles qui conviennent le mieux à notre type de réaction. Deux critères nous ont guidés : leur efficacité et leur facilité d'emploi.

L'arrachement radicalaire de l'hydrogène de la fonction thiol et la photolyse sont les modes d'initiation les plus couramment employés pour former des radicaux thiyles à partir des thiols.

III-2.1.1 Par arrachement radicalaire de l'hydrogène de la fonction thiol

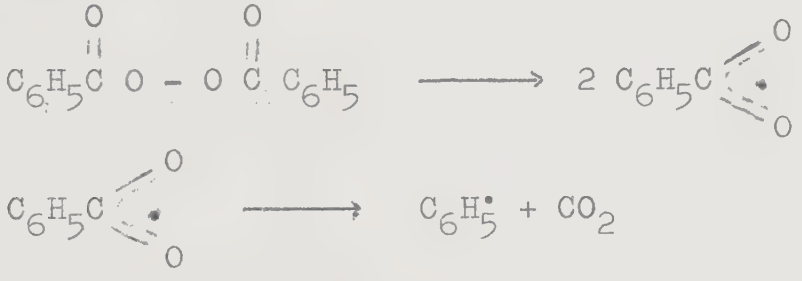
Cette initiation présente l'inconvénient de faire intervenir d'autres espèces chimiques qui, soit se décomposent en radicaux par une initiation adéquate , soit constituent avec le thiol un système oxydo-réducteur. Dans le premier cas, l'hydro-

gène de la fonction thiol est arraché par les radicaux de l'espèce initiatrice, dans le second par transfert d'électron avec un sel métallique oxydant.

a) Initiation par les peroxydes

Le peroxyde, lorsque sa décomposition doit se faire par homolyse thermique, est généralement choisi en fonction de la température à laquelle on veut opérer.

C'est ainsi que le peroxyde de benzoyle est employé le plus souvent à reflux du cyclohexane (80°C), température à laquelle sa décomposition est facile à contrôler et assez efficace pour servir de mode d'initiation. Cette décomposition, dans des conditions de dilution suffisante est du premier ordre. La durée de demie vie du peroxyde est de quatre heures environ[191] :



Les radicaux benzoyloxy et phényles peuvent tous les deux arracher des hydrogène .

Ce peroxyde a souvent été utilisé pour des additions radicalaires de thiols sur des alcynes[192]. JULIA et ses collaborateurs[4] s'en sont servis pour initier la plupart des réactions de cyclisation radicalaire de cyano ester éthyléniques ou acétyléniques qu'ils ont étudiées.

Nous avons essayé ce mode d'initiation dans des conditions opératoires semblables (essai n° 1 et n° 36).

Les rendements en hétérocycles sont passables et difficiles à améliorer (cf. résultats tableaux 29 et 31). Les thiols acétyléniques nécessitent pour se cycliser radi-

(191) P. BARLETT et K. NOZAKI - J.Am.Chem.Soc.,1947,69,2299.

(192-a)J.S. WEILAND et J. ARENS - Rec.Trav.Chim., 1956,75,1358.

-b)A. BLOMQUIST et J. WOLINSKY - J.Org.Chem.,1958,551.

-c)YU CHEN LIU, KSU-KUN WANG et SHEN CHIECH CHU - Hua Hsueh Hsueh Rav., 1964, 30, 283.

calairement une dilution importante. De ce fait, l'arrachement d'hydrogène, qui initie la formation du radical thiyle, est de plus en plus défavorisé au fur et à mesure que la dilution augmente puisque c'est une réaction bimoléculaire. Les radicaux initiateurs ont alors tendance à réagir sur le solvant. Ces raisons nous ont incités à ne pas étendre à tous nos thiols ce type d'initiation.

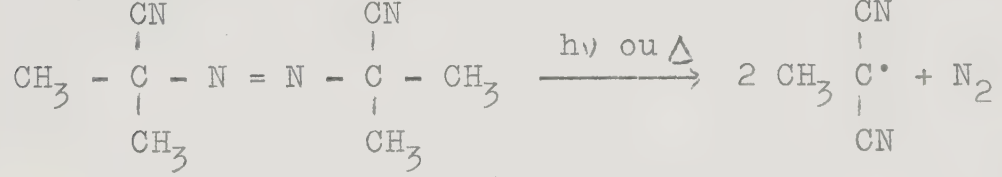
Ces difficultés inhérentes à l'emploi du peroxyde de benzoyle se retrouvent avec les autres peroxydes qu'il s'agisse des peroxydes de tertiobutyle[89, 100-b, 193] ou de cuményl[99] utilisés lors de l'addition radicalaire de thiols sur des alcynes.

Pour les mêmes raisons de dilution, il ne nous a pas semblé utile d'effectuer l'homolyse des peroxydes par irradiation ultraviolette comme le décrivent plusieurs auteurs[192-b]. En effet, si cette initiation permet d'opérer à des températures plus basses que celle de la décomposition thermique, le reflux du solvant est toujours nécessaire pour favoriser la haute dilution.

b) Initiation par l'azobiisobutyronitrile (A.I.B.N.)

Cet initiateur est le plus couramment utilisé parmi les composés diazo pour initier les additions de thiols sur des alcynes[193, 19, 194].

Il se décompose en radicaux soit par homolyse thermique, soit par photolyse.

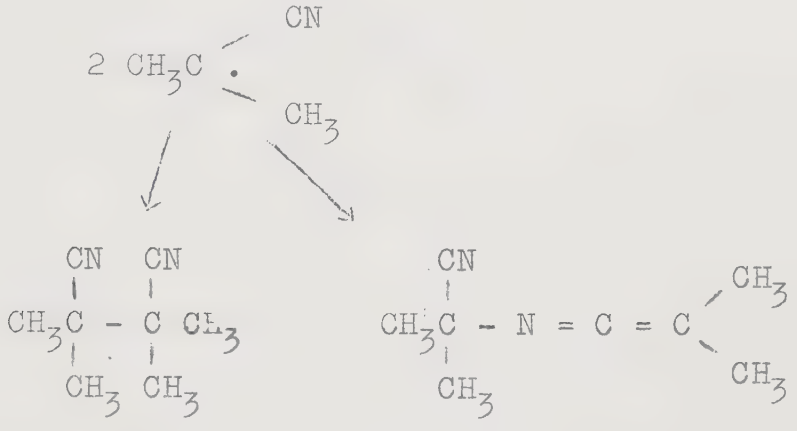


(193) T. TANAKA - Sci.Repts.Saitama Univ.,A, 1960, 3, 211, CA 1961, 55, 18, 17475

(194) T. JACOBS et G. ILLINGWORTH - J.Org.Chem.,1963, 2692.

Sa durée de demie vie est de dix sept heures à 60°C et de une heure vingt minutes à 80°C[195].

Si les thiols sont bien connus pour donner facilement leur hydrogène au radical cyanopropyl , ils ne peuvent pas empêcher la recombinaison en cage de ces radicaux (20 % environ). Cette réaction conduit à deux produits secondaires[196] :



Cette initiation perd de son efficacité lorsque la recombinaison en cage est favorisée par une trop grande dilution ; c'est pourquoi nous n'avons pas utilisé cet initiateur.

c) Initiation par le réactif de FENTON

La décomposition de l'eau oxygénée par un sel métallique en milieu acide produit des radicaux hydroxy qui peuvent arracher radicalairement l'hydrogène de la fonction thiol.

$$H_2O_2 + \underset{\text{ou } Ti^{+++}}{Fe^{++}} + H^+ \longrightarrow HO^\bullet + H_2O + Fe^{3+}$$

Ce mode d'initiation a été utilisé par des Japonais[197] lors d'une étude, en résonance paramagnétique électronique, par la technique de l'écoulement continu, de l'addition de radicaux thiyles sur des éthyléniques et sur l'alcool propargylique. Ils observent avec cet acétylénique le radical non ponté : $RS\,\dot{C}H\,CH\,CH_2OH$.
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad SR$

(195) Ref. (44) p. 128

(196) Réf. (44) p. 131

(197) T. KAWAMURA, M. USHIO, T. FUJIMOTO, T. YONEZAWA - J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 908.

Appliqué à un essai de cyclisation du pentyne-4 thiol-1, le réactif de FENTON, en prenant comme sel métallique du chlorure de titane et comme solvant le méthanol, ne nous a conduit qu'à des polymères.

d) Initiation par un système oxydo-réducteur

Des sels oxydants tels que le sulfate de cerium[198] et l'octanoate ferrique[199] arrachent l'hydrogène de la fonction thiol par transfert d'électron.

$$RSH + Ce^{4+} \longrightarrow RS^{\bullet} + H^{+} + Ce^{3+}$$

et $$RSH + Fe(OCOC_7H_{15})_3 \longrightarrow RS^{\bullet} + Fe(OCOC_7H_{15})_2 + nC_7H_{15}COOH$$

Les radicaux thiyles ainsi formés peuvent être piégés par des doubles liaisons, mais ce mode d'initiation n'a jamais été utilisé pour additionner des thiols sur des acétyléniques.

Il faut noter, par ailleurs, qu'un problème se pose au niveau de l'étape de transfert avec le radical carboné intermédiairement formé ; le cerium^{4+}, en effet, oxyde ce radical carboné en carbocation.

Seul le mode d'initiation avec l'octonoate ferrique qui permet d'opérer dans le benzène à reflux aurait pu retenir notre attention. L'expérimentation de cette méthode avec des acétyléniques nous a semblé nécessiter une étude trop vaste qui dépasserait le but que nous nous étions fixé. C'est pourquoi nous ne l'avons pas encore expérimentée.

III-2.1.2 Initiation par irradiation ultraviolette

L'irradiation ultraviolette parce qu'elle constitue le mode d'initiation le plus facile à mettre en oeuvre et le

(198) E. JENNER et R. LINDSEY - J.Am.Chem.Soc.,1961,83,1911.
(199) T. WALLACE - J. Org. Chem., 1966, 3071.

plus propre, est très souvent employéepour additionner radicalairement des thiols sur des éthyléniques ou des acétyléniques.

Cette irradiation ultraviolette provoque la photolyse de la liaison S-H.

A la vue de l'importance grandissante des réactions initiées photochimiquement dans l'industrie et des additions radicalaires des thiols, il est étonnant que le processus de photolyse des thiols n'est pas fait l'objet d'études plus systématiques. En effet, dans le cas des irradiations extérieures au mélange réactionnel, si la plupart des auteurs se contentent d'irradier avec des lampes à vapeur de mercure en utilisant des récipients en quartz[89, 99], certains prennent soin de ne laisser filtrer que la raie 2537 Å[87, 194] alors que d'autres[94-b, 95-c, 200] utilisent des récipients Pyrex qui ne laissent passer que les longueurs d'onde supérieures à 2900 Å.

Par ailleurs de nombreux paramètres, -spectre d'émission de la lampe à vapeur de mercure, irradiation extérieure ou plongeante, récipient en quartz ou Pyrex, filtres, montages expérimentaux-, rendent les résultats difficilesà reproduire rigoureusement.

Ne disposant pas des moyens pour les contrôler et les analyser systématiquement, nous nous sommes efforcés de comprendre leur rôle et de faire en sorte que nos conditions expérimentales soient efficaces pour cycliser radicalairement les thiols acétyléniques.

Nous avons essayé de concevoir le processus photochimique primaire qui conduit à la dissociation de la fonction thiol en radical thiyle et hydrogène atomique.

(200-a) W. HAINES, G. COOK et J. BALL - J.Am.Chem.Soc., 1956, 78, 5213.

-b) W. PRYOR & M. GRIFFITH - J. Am.Chem.Soc, 1971, 93, 1408.

Le postulat fondamental de la photochimie implique que seule la lumière absorbée par une molécule peut produire des changements photochimiques dans cette molécule. L'absorption de lumière durant laquelle la molécule passe d'un état fondamental à un état excité électroniquement est donc l'acte initial du processus de photolyse des thiols.

Cette transition correspond au passage d'un électron d'une orbitale n non liante du soufre sur une orbitale antiliante σ^*(201).

Cet état excité une fois atteint comment peut se faire la coupure homolytique de la liaison S-H ?

Cet épisode du processus primaire, qui a été le plus souvent étudié dans le cas de molécules diatomiques(201) (halogènes, acides halogénés, etc...), n'est pas encore bien connu pour les thiols. L'explication la plus simpliste est de considérer cet état excité soit comme un état répulsif qui, de ce fait, conduit à la dissociation immédiate de la molécule en radicaux (fig. 5), soit comme un état liant mais dans lequel la molécule excitée a assez d'énergie pour se dissocier en fragments "excités" ou "chauds" (fig.6). Il a été démontré, par exemple, que la photolyse de l'acide iodhydrique correspondait au premier cas(201).

Quels sont les arguments en faveur d'une telle explication ?

L'irradiation du méthane thiol et de l'éthane thiol en phase vapeur avec une longueur d'onde de 2537 Å, montre que le seul processus primaire important est la coupure de la liaison S-H(202). En effet le rendement quantique de production d'hydrogène est voisin de l'unité : chaque photon absorbé provoque cette coupure. Ce résultat laisse supposer qu'il n'y a pas de phénomènes de fluorescence de phosphorescence ou de conversion intersystème. STEER et KNIGHT signalent en outre que cette

(201) J. CALVERT et J. PITTS - "Organic Photochemistry" - Interscience, N.Y., 1966

(202) R. STEER et A. KNIGHT - Can.J.Chem.,1969, 47, 1335.

photolyse produit des atomes d'hydrogène "chauds".

L'absorption de la longueur d'onde $\lambda = 2537$ Å provoque un changement d'énergie égal à :

$$E_{\text{en Kcal/mole}} = \frac{2{,}858 \times 10^5}{\lambda_{\text{en Å}}}$$

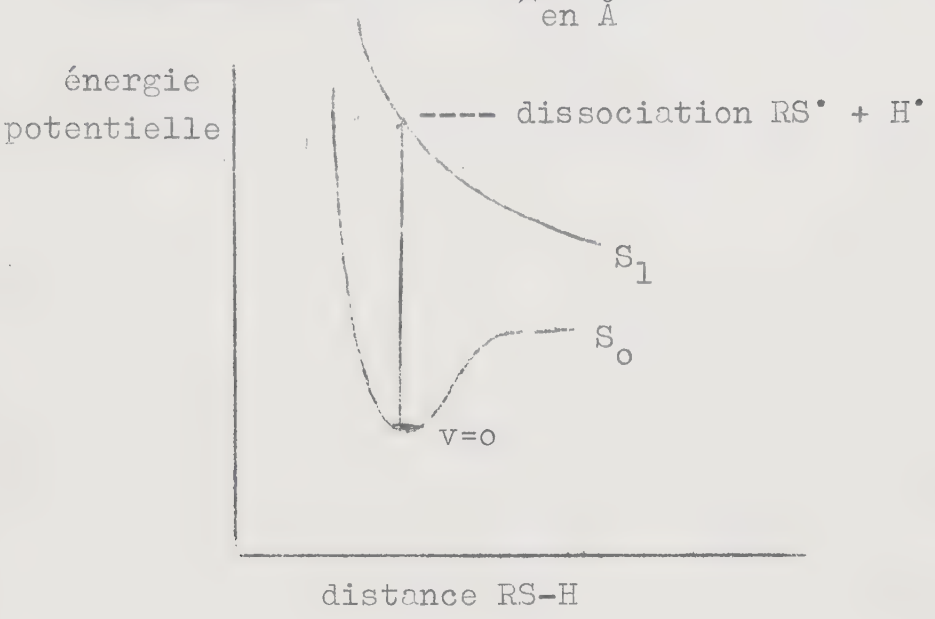


Figure 5 - Dissociation à partir d'un état excité non liant (note)

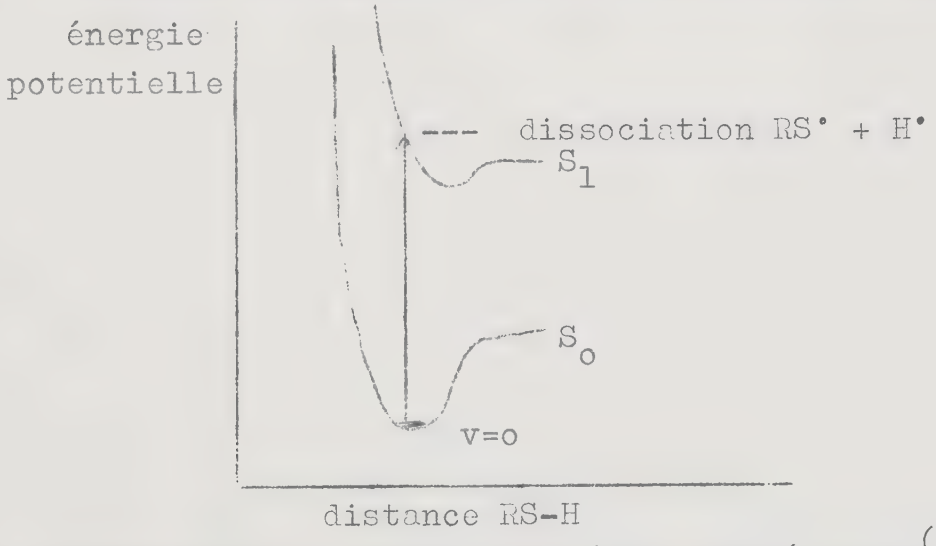


Figure 6 - Dissociation à partir d'un état excité liant (note)

Note : Ces figures ne sont qu'une représentation qualitative et schématique de la dissociation à partir d'un état excité supposé singulet.

Soit E = 112 Kcal/mole. Cet apport d'énergie dépasse largement celui qui est nécessaire pour dissocier la liaison S-H (D_{RS-H} 89 Kcal/mole, voir § I-4.3.1). La production d'atome d'hydrogène chaud au cours de la dissociation de cette liaison, comme dans le cas de l'acide iodhydrique[201], est, peut-être, imputable dans une certaine mesure à cet excès d'énergie.

Ces observations et le fait que la photolyse des thiols se produit par l'absorption de lumière de différentes longueurs d'onde (2288 Å,[202], 2537 Å[202,87] ou 3000 Å[200-b]) sont en accord avec les schémas précédents de dissociation.

Puisque seule la lumière absorbée peut initier le processus photochimique, il faut connaître qu'elles sont les longueurs d'onde que les thiols sont susceptibles d'absorber.

Le spectre ultraviolet, enregistré par le chimiste organicien lui indique généralement l'absorbance (A) de son composé en fonction de la longueur d'onde.

$$A = \log \frac{i}{i_o} = \varepsilon c l$$

Il détermine ainsi, dans un certain solvant, les longueurs d'onde qui correspondent à des absorptions maximales (λ_{max}) et les coefficients d'extinction de ces absorptions (ε_{max}). C'est ainsi que le pentyne-4 thiol-1 en solution dans le cyclohexane ou l'n-hexane a une absorption maximale pour λ_{max} = 2260 Å (ε_{max} = 350). Cette absorption qui se présente sous forme d'une bande correspond à une transition $n \longrightarrow \sigma^*$ [201, 203]. Si seule l'énergie électronique avait changé pendant la transition, nous aurions obtenu une raie fine d'absorption; en réalité les molécules étant en solution, l'absorption ne provoque pas seulement des changements de l'énergie électronique mais aussi des énergies vibrationnelles et rotationnelles ; d'où il résulte une série de raies très rapprochées se regroupant en paquet qui correspondent à différents niveaux vibrationnels et rotationnels. Cette série de raies représente la transi-

(203) R. SILVERSTEIN et BASSLER - "Spectrométric Identification of Organic compounds", J.Wiley,N.Y.,4ème ed.,1966, 94.

tion électronique, elle est enregistréesous la forme d'une bande d'absorption[201, 204].

Le pentyne-4 thiol-1 absorbe donc toute le lumière correspondant à cette bande. Une courbe des coefficients d'extinction en fonction des longueurs d'onde (fig. 7) permet de se faire une meilleure idée de l'importance de cette absorption puisque ε traduit la probabilité pour que l'interaction lumière-molécule conduise à une absorption.

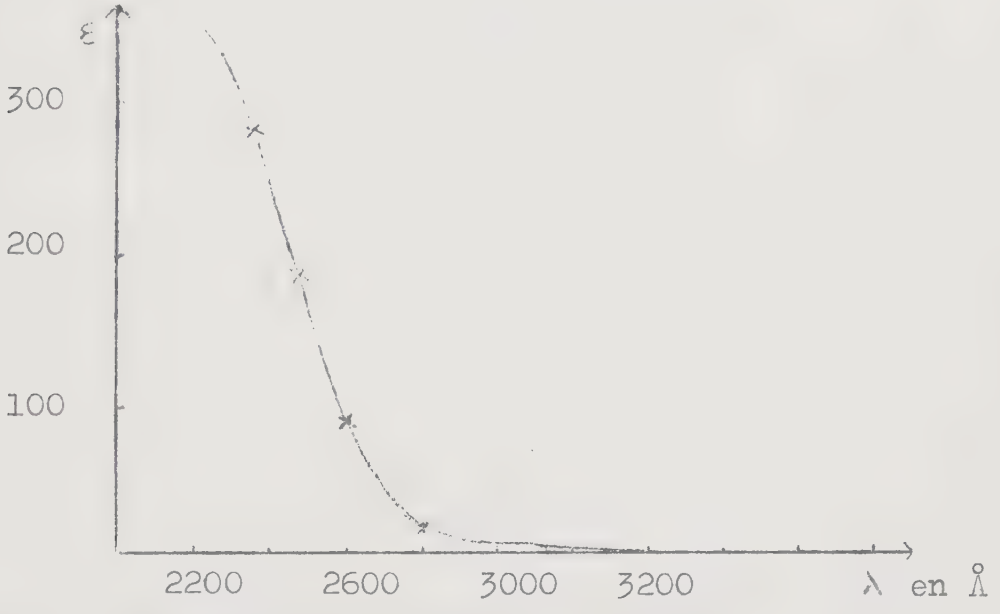


Figure 7 - Absorption du pentyne-4 thiol-1

Pour une longueur d'onde de 3000 Å, le coefficient d'extinction est très faible ($\varepsilon \simeq 10$) mais n'est pas nul. La probabilité d'absorption n'est donc pas négligeable. Les thiols acétyléniques que nous avons préparés absorbent en solution dans le cyclohexane ou le n-Hexane la lumière ultraviolette en dessous de 3100 Å. Il en résulte que tous les photons correspondant à des longueurs d'onde comprises entre 3100 et 2500 Å pourront être absorbés : on observe expérimentalement que toutes ces radiations produisent la photolyse de la liaison S-H.

(204) J. TURRO
"Molecular Photochemistry", W. Benjamin,N.Y.,1967.

Il faut donc choisir des sources lumineuses qui émettent dans ce domaine. La connaissance des longueurs d'onde émises par la lampe irradiante et de leur intensité est indispensable.

Les lampes à vapeur de mercure sont les plus utilisées pour photolyser les thiols. Leur spectre d'émission dépend de la pression dans le brûleur.

Les lampes à basse pression, émettent essentiellement à 2540 Å. La puissance du rayonnement à cette longueur d'onde avec la lampe Hanau TNN 15/32 que nous avons utilisée est de 6W (Tableau XXVI). Elle correspond d'après TURRO[204] à l'émission de 7.10^{18} quanta par seconde.

Il est préférable, pour photolyser les thiols avec ces lampes soit de les utiliser plongeantes dans le milieu réactionnel soit dans le cas d'une irradiation extérieure de se servir de récipient en quartz ou en vycor.

Les lampes à haute pression, ont un spectre d'émission beaucoup plus étendu. Le tableau XXVI indique la répartition spectrale des deux lampes (Hanau TQ 81 et TQ 150) que nous avons employées. Ces données nous ont été fournies par le constructeur.

Dans le cas de la photolyse des thiols acétyléniques nous avons montré que ces lampes à haute pression peuvent être utilisées soit plongeantes dans la solution à irradier soit à l'exterieur du ballon Pyrex qui la contient. Lors de l'irradiation extérieure, les parois du ballon dont l'épaisseur est inférieure à un millimètre, n'absorbent totalement que les longueurs d'onde inférieures à 2900 Å[201]. Dans ces conditions, la photolyse du thiol se fait essentiellement par l'absorption des raies voisines de 3000 Å comme le décrivent PRYOR et GRIFFITH[200-b]. Ces auteurs, du reste, utilisent une lampe 3000 Å Rayonnet que le constructeur appelle "sunlight phosphor" et qui n'émet qu'une bande comprise entre 2800 et 3300 Å dont le maximun d'intensité est à 3000 Å.

TABLEAU XXVI

REPARTITION SPECTRALE DES LAMPES ULTRAVIOLETTES UTILISEES.

lampes (a)	TNN 15/32 (b) (15 W)		TQ 81 (b) (70 W)		(c) TQ 150 (b) (150 W)	
longueur d'onde en Å	Intensité relative	Puissance du rayonnement en W	Intensité relative	Puissance du rayonnement en W	Intensité relative	Puissance du rayonnement en W
2480	0,1	-	9	0,27	9	0,64
2540	100	6	46	1,38	36	2,60
2650	0,9	-	19	0,60	14	1,00
2760	0,1	-	2	-	2	0,14
2800	0,1	-	3	0,24	8	0,57
2890	0,1	-	7	0,21	7	0,49
2970	0,6	-	17	0,51	17	1,22
3020	0,4	-	30	0,90	30	2,14
3130	2,8	0,1	62	1,86	60	4,32
3340	0,1	-	8	0,24	8	0,57
3660	2,2	0,1	100	3,0	100	7,2

(a) il est préférable d'utiliser ces lampes à vapeur de mercure uniquement dans un domaine de température compris entre 0° et 100°C.

Nous avons constaté que le spectre d'émission des lampes à haute pression, comme le signale le constructeur, évolue avec le temps d'utilisation. Les raies émises en dessous de 2970Å disparaissent complètement après un temps d'utilisation de 1000 heures environ (note)

(b) puissance absorbée par le brûleur.

(c) cette lampe est approximativement deux fois plus puissante que la TQ 81.

Note : nous remercions les physiciens du laboratoire de Monsieur le Professeur DOUCET qui ont eu l'amabilité de bien vouloir "tester" nos lampes.

Ces considérations photochimiques nous ont conduit à classer nos essais de cyclisation par irradiation ultraviolette en trois catégories, suivant la lampe à vapeur de mercure utilisée. Tous les modes d'irradiation ont été testés avec le pentyne-4 thiol-1. Les montages d'irradiation sont décrits dans la partie expérimentale (Cf. § C-1.1). Tous les résultats obtenus avec nos thiols acétyléniques sont résumés dans les tableaux n° 29 à 33 (cf. § III-2.4).

III-2.1.3 Cas particulier : irradiation ultraviolette en présence d'une cétone.

Ce mode d'initiation provoque l'homolyse de la liaison S-H à la fois par photolyse et par arrachement d'hydrogène.

Alors que MUSTAFA[205] mentionne que l'acétone sert de photosensibilisateur, il est plus logique de penser que l'état excité triplet de l'acétone se comporte comme un arracheur d'hydrogène. La photoréduction par des donneurs d'hydrogène, des cétones excitées, par irradiation ultraviolette, est en effet bien connue[206, 201]. En outre il a été montré que les thiols ne piegent pas l'état excité triplet des composés carbonylés[207]. Dans le cas de l'acétone, par exemple, une transition $n \longrightarrow \pi^*$, qui fait passer un électron d'une des paires de doublet libre de l'oxygène sur l'orbitale antiliante π^* du carbonyle, conduit à un état excité singulet (S_1) à partir duquel peut s'effectuer une conversion intersystème vers l'état triplet (T_1). Cet état triplet à la possibilité soit de photosensibiliser un accepteur par échange triplet-triplet soit d'arracher radicalairement des hydrogène du fait de son "caractère biradicalaire". Dans cette description, nous ne tenons pas compte évidemment des autres

(205) A. MUSTAFA "Advances in Photochemistry" ed. par W.Noyes, G. Hammond et J. Pitts, J. Wiley, N.Y., 1964,vol.2,75.

(206) J. TURRO - J. Chem. Ed., 1966, 43, 13.
S. COHEN et S. AKTIPRIS - Tet. Lett., 1965, 579 et Références

(207) S. COHEN, S. ORMAN et D. LAUFER - J.Am.Chem.Soc.,1962,84, 1061.

processus purement photochimiques (fluorescence, phosphorence, etc...)

On a additionné de la benzophénone ou de l'acétone, toujours en quantité très faible (moins de 1 %), durant l'irradiation ultraviolette de certains thiols acétyléniques. On constate une accélération de la disparition du thiol au moment où on additionne la cétone, ce qui montre qu'elle contribue à produire des radicaux thiyles. Les produits de cyclisation sont identiques à ceux obtenus sans cétone ; par ailleurs leur rendement n'est pas amélioré d'une manière significative (tableauxN° 29 à 31).

Parmi tous ces modes d'initiation, l'irradiation ultraviolette semble la plus adéquate pour cycliser les thiols acétyléniques.

Simultanément à ce choix d'un initiateur, nous avons cherché les conditions expérimentales optimales d'hétérocyclisation en essayant différents solvants et en faisant varier la dilution.

III-2.2 Choix du solvant et de la dilution

Avant de choisir un solvant pour la cyclisation, nous avions observé que les thiols acétyléniques se conservaient difficilement à l'état pur. Le pentyne-4 thiol-1, laissé trente jours à -15°C sans hydroquinone se transforme à 98 % en polymères indistillables. Dans les mêmes conditions avec l'hexyne-5 thiol-1, après douze jours, on observe 80 % de polymèrisation. La présence d'un solvant paraissait donc indispensable pour enrayer la polymérisation et favoriser la cyclisation. De plus, le pentyne-4 thiol-1 pur, irradié dans une ampoule scellée en Pyrex se transforme totalement en télomères distillables (28 %) et en polymères indistillables (63 %) (essai n° 17).

Les solvants habituellement employés pour les cyclisations radicalaires de composés éthyléniques sont, dans le cas des radicaux carbonés, thiyles et alcoxy, des hydro-

carbures (n-Pentane, n-Hexane, Cyclohexane, Benzène). Nous avons essayé chacun de ces hydrocarbures pour déterminer si l'un d'entre eux conduit à un meilleur rendement en produits de cyclisation (tableau 27).

Nous avons constaté que dans des conditions expérimentales analogues, ces solvants donnent des résultats analogues. Toutefois, le n-Pentane, qui bout à 36°C, est d'un emploi plus facile à haute dilution avec certains de nos montages d'irradiation ; de même la grande différence entre son point d'ébullition et ceux des hétérocycles obtenus en très petites quantités, permet une séparation solvant-produits de cyclisation plus rentable.

Dans les solvants oxygénés, -méthanol et isopropanol-, on n'obtient que des polymères indistillables par photolyse du pentyne-4 thiol-1; par contre, dans l'acétone, il se forme 28 % d'hétérocycles (essai n° 16).

Avec le tétrachlorure de carbone, sans aucune précaution pour filtrer les longueurs d'onde inférieures à 2900 Å, on observe la formation exclusive de polymères.

A la suite de ces essais, nous avons choisi de prendre comme solvant un hydrocarbure et plus particulièrement le n-Pentane.

L'influence de la dilution, lors des cyclisations radicalaires de cyanoesters éthyléniques, a été mise en évidence par JULIA et ses collaborateurs[75-b]. Le meilleur rendement en cycles est obtenu pour une dilution de 5 g par litre du produit à cycliser en utilisant un montage qui permet de faire une addition à haute dilution.

Nous avons aussi constaté que cette addition à haute dilution est indispensable pour améliorer le rendement de la cyclisation par rapport à la polymérisation (tableau 28).

Afin d'éviter l'intervention de l'oxygène dans le processus radicalaire nous avons toujours opéré avec un bullage d'azote dans le milieu réactionnel.

TABLEAU XXVII

CYCLISATION DU PENTYNE-4 THIOL-1 DANS DIVERS HYDROCARBURES

essai n°	Hydrocarbures.	H.d.(a)	cétone	T°C	Hétérocycles (b)	Télomères + polymères (b)
14	benzène	oui	benzophénone	80	32	(45)(c)
8		non	non	50	37	37
15	cyclohexane	oui	benzophénone	81	35	(52)(c)
26		oui	non	81	48	20
11	n-Hexane	non	non	20	35	15
25		oui	non	68	55	25
13	n-Pentane	oui	acétone	36	38	43
3		oui	non	36	50	33
5		non	non	36	28	54
7		oui	non	36	56	35

(a) haute dilution
(b) rendement par rapport au thiol de départ
(c) rendement par rapport au thiol de départ + benzophénone

TABLEAU XXVIII

INFLUENCE DE LA DILUTION SUR LE RENDEMENT EN HETEROCYCLES

essai n°	thiol	solvant	dilution	H.d.	Hétérocycles	Telomères + polymères
	$HC\equiv C(CH_2)_3SH$					
5		n-Pentane	7g/l	non	28	54
7			8g/l	oui	56	35
	$HC\equiv C(CH_2)_5SH$					
		cyclohexane	12g/l	non	18	65
		n-Pentane	15g/l	oui	28	45

Après avoir choisi un mode d'initiation convenable et des conditions expérimentales favorables à la cyclisation radicalaire du pentyne-4 thiol-1, nous les avons appliqués aux autres thiols acétyléniques. Les résultats de ces cyclisations sont présentés sous forme de tableau au paragraphe (III-2.4) ; une description plus complète de ces essais figure dans la partie expérimentale (cf. § C-1.2).

III-2.3 Pureté du thiol - Préparation de thiol deutéré

En général le spectre infrarouge ou l'indice de refraction et la chromatographie en phase vapeur nous ont permis d'apprécier la pureté du thiol acétylénique préparé. Parfois nous avons même fait faire un spectre de résonance magnétique nucléaire. Dans la partie expérimentale, nous avons indiqué le ou les moyens que nous avons mis en oeuvre pour vérifier cette pureté (§ C-1).

A partir de sel de thiouronium recristallisé, les seules impuretés, qui sont parfois décélées en infrarouge, sont les hétérocycles éthyléniquesrésultant de la cyclisation nucléophile en particulier avec le butyne-3 thiol-1, le pentyne-4 thiol-1 et l'hexyne-5 thiol-1. Le pourcentage de pureté que nous indiquons, dans la partie expérimentale est déterminé généralement à partir d'un spectre infrarouge(note-1). Lorsqu'il n'y a pas de bandes éthyléniques nous considérons que le thiol est pur à plus de 98 %.

Cette estimation a été confirmée par une étude cryométrique(note-2)

L'analyse cryométrique du système binaire : pentyne-4 thiol-1-cyclohexane a permis de vérifier que le thiol a un com-

Note-1 : nous nous sommes efforcésd'enregistrer ces spectres infrarouge toujours dans les mêmes conditions : l'échantillon étant disposé entre deux lames de bromure de potassium séparées sensiblement par la même épaisseur.

Note-2 : nous remercions sincèrement Monsieur et Madame MEYER pour ces analyses cryométriques.

portement idéal : les abaissements cryométriques expérimentaux étant identiques à ceux prévus par la loi limite de RAOULT. Cette étude permet aussi d'infirmer l'existence d'une association intermoléculaire par pont hydrogène entre les molécules de thiol.

Lorsqu'il y a une bande infrarouge très peu intense entre 1600 et 1700 cm^{-1} nous considérons que le thiol est pur à 95 % ou plus, résultat en accord avec la chromatographie en phase gazeuse. Lorsque la bande éthylénique est très nette entre 1600 et 1700 cm^{-1}, le thiol n'est pur en général qu'à 80 %-90 % d'après sa chromatographie en phase gazeuse.

Au début de notre étude, en particulier avec le pentyne-4 thiol-1, nous ne pouvions contrôler systématiquement que l'indice de réfraction. C'est pourquoi pour les essais 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 13, 14, 15, 16 nous n'avons fait figurer que l'indice de réfraction comme critère de pureté. D'une façon générale, nous avons vérifié, par chromatographie en phase gazeuse et par infrarouge, que pour le pentyne-4 thiol-1, un indice de réfraction à 20°C compris entre 1,4875 et 1,4900 correspondait approximativement à une pureté supérieure à 95 %, entre 1,4900 et 1,4920 une pureté comprise entre 90 et 95 % ; en dessus de 1,4920 jusqu'à 1,4980 la pureté est comprise environ entre 80 et 90 %.

Des essais de dosage chimique de la fonction thiol selon la méthode de MALISOFF et ANDING(208) se sont révélés imprécis et aléatoires, car le changement de coloration impliqué dans ce dosage se voit très mal.

Les thiols acétyléniques que nous avons préparés se polymérisent très rapidement même à basse température (-15°C). C'est pourquoi soit nous les avons utilisés immédiatement après leur préparation soit nous les avons conservés pendant un jour ou deux, dilués, à l'abri de la lumière et à basse température (-15°C).

(208) Organic-Analysis, Organic sulfur groups, Ed. par S. Nogare, Interscience, N.Y., p. 332.

(209) W. PRYOR et J. STANLEY - J. Am. Chem.Soc.,1971,93,1412.

La méthode de deutériation de la fonction thiol que nous avons mise au point avec le phényl-5 pentyne-4 thiol-1, est semblable à celle utilisée par PRYOR et STANLEY[209]. Elle repose sur les réactions équilibrées :

$$RS\text{-}H + NaOD \rightleftharpoons RS^-Na^+ + HDO$$
$$RS^-Na^+ + D_2O \text{ ou } HDO \rightleftharpoons RSD + NaOD \text{ ou } NaOH$$

0,02 mole de thiol est agitée pendant douze heures environ avec 50 ml d'une solution de soude lourde (0,02 M), préparée par addition de petits morceaux de sodium très propres dans de l'eau lourde (D_2O : pourcentage isotopique supérieur à 99,9 %). Cette agitation se fait à la température ambiante à l'abri de la lumière, sous atmosphère d'azote et en présence d'un peu d'hydroquinone. Après une longue décantation, la phase organique est séchée sur tamis moléculaire (4 Å) puis distillée. Le thiol ainsi isolé est deutéré à environ 50 %, d'après l'intégration de l'hydrogène de RS-H en résonance magnétique nucléaire. (voir appendice n° 19 pour $C_6H_5C{\equiv}C(CH_2)_3SD$ et n° 18 pour $HC{\equiv}C(CH_2)_3SD$).

III-2.4 Résultats expérimentaux des essais de cyclisation radicalaire des thiols acétyléniques

Les résultats de nos essais de cyclisation radicalaire des composés $RC{\equiv}C(CH_2)_nSH$ et $HC\ C\ CH_2XCH_2CH_2SH$ sont résumés dans ce paragraphe sous forme de cinq tableaux.

Tableau n°	n	R	X
XXIX	3	H	
XXX	3	CH_3	
		C_6H_5	
XXXI	4	H	
		CH_3	
		C_6H_5	
XXXII	-	-	O
	-	-	S
			$N\text{-}nC_4H_9$

Tableau n°	n	R
XXXIII	5	H
		CH_3
		C_6H_5
	6	H
	7	H

Ces essais sont numérotés de 1 à 52 ; dans la partie expérimentale (§ C-1.2), le mode opératoire et les quantités employées pour chacun de ces essais sont décrits plus en détail.

Dans les tableaux qui suivent, un résumé des conditions expérimentales indique le mode d'initiation employé (peroxyde de benzoyle, ou irradiation ultraviolette ($h\nu$)), la lampe irradiante utilisée (Hanau TQ 81, TQ 150 ou TNN 15/32) la présence d'un filtre Pyrex ou d'une cétone et enfin le numéro du montage d'irradiation employé (voir partie expérimentale § C-1.1).

Nous avons ensuite mentionné le solvant que nous avons utilisé et la température à laquelle nous avons opéré.

A, B et C sont les fractions de distillation sous vide des produits de la réaction que l'on récupère une fois que l'excès de solvant a été distillé lentement sur une colonne efficace (DUFTON ; à remplissage de tantale ou CADIOT).

- A correspond aux hétérocycles sulfurés éthyléniques obtenus.
- B à des "dimères"distillables dont nous avons étudié la formation plus en détail dans le cas du pentyne-4 thiol-1 (§ C-1.3).
- C à des produits indistillables généralement des résines ou des goudrons.

Le rendement en % de chacune de ces fractions a été calculé par rapport à la quantité de thiol mise initialement à cycliser.

La dernière partie des tableaux est consacrée à l'analyse du mélange A et en particulier deux pourcentages res-

pectifs d'hétérocycles obtenus.

Ces pourcentages ont été déterminés par chromatographie en phase gazeuse, par spectrométrie infrarouge et dans certains cas par résonance paramagnétique nucléaire. Les pourcentages ainsi déterminés sont signalés par une annotation.

La précision de ces pourcentages chromatographiques ou obtenus à partir de l'intégration du spectre de RMN est de l'ordre de 5 % généralement. Avec le pentyne-4 thiol-1, les pourcentages chromatographiques ne donnent pas des résultats rigoureusement reproductibles à moins de 5 % près car le méthylène-2 thiacyclopentane se transpose en méthyl-2 thiacyclopentène-2 (voir § C-1. Introduction).

La mention "traces" signifie que le pourcentage est inférieur à 5 %.

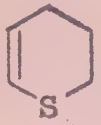
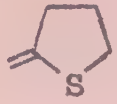
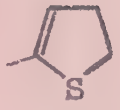
Dans certains cas (signalés dans les tableaux), il reste du thiol inchangé dans la fraction A.

Les temps d'irradiation sont précisés dans la partie expérimentale (C-1.2).

Ils sont habituellement compris entre 20 et 40 heures.

TABLEAU XXIX

CYCLISATION RADICALAIRE DU PENTYNE-4 THIOL-1 (n=3, R=H)

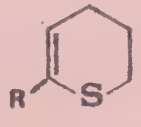
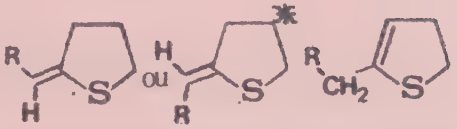
Essai n°	Mode Opératoire			Fractions de distillation (Rendement en %)			% d'hétérocycles dans A (CPV - IR - RMN(e))			Remarques
	Initiation	T°C	Solvant	A hétérocycles	B dimères	C Polymères				
1	Peroxyde de benzoyle	81	(H)	24	56		65	-	25	(a) (c)
3	hν TQ 81 - M_1	36	n-Pentane	50	12	21	90	10*	-	
4	hν TQ 81 - M_2	36	n-Pentane	39	3	30	95	5*	-	
5	hν	36	n-Pentane	28	30	24	90	10*	-	
6	TQ 81-Pyrex M_1	0		47	23	13	100	traces	-	
7				56	28	7	80	20	-	(e)(d)
23	hν	36	n-Pentane	52	14	4	75	25	-	(e)(d)
24	TQ 81			61	10	13	70	30	-	(e)(a)(d)
8	Pyrex	50	(O)	37	22	15	80	15*	-	(a)
25	M_3	68	n-Hexane	55	9	16	71	9	20	(e)
26		81	(H)	48	6	14	69	5	26	(e)
2	hν TNN 15/32 M_5	36	n-Pentane	42	22	17	65	-	25	(a)

9	TQ 150 $\xrightarrow{h\nu}$ M_5	36	n-Pentane	44	11	17	85	-	15	(b)
10	TQ 150 $\xrightarrow{h\nu}$ M_6	0	n-Hexane	32	2	20	82	traces	18	(e)
11		20		35	1	14	80	traces	20	(e)(b)
12		60		20	1	20	75	-	25	(e)
13	TQ 81 $\xrightarrow[\text{acétone}]{h\nu}$ M_1	36	n-Pentane	38	43		90	10*	-	
16	TQ 81 $\xrightarrow[\text{acétone}]{h\nu}$ M_1	56	acétone	28	?		75	-	25	(c)
14	TQ 81 $\xrightarrow[\text{Benzophénone}]{h\nu}$ M_1	80	(O)	32	45		65	-	35	(c)
15	TQ 81 $\xrightarrow[\text{Benzophénone}]{h\nu}$ M_1	81	(H)	35	52		68	-	32	(c)

(a) il reste de 5 à 10 % de pentyne-4 thiol-1 dans A ; (b) il se forme des polymères sur la lampe et le réacteur ; (c) la fraction B n'a pas pu être isolée; (d) le temps de l'addition du thiol dilué varie : essais 7 (17 h), 23 (4h), 24 (2h sans h.d.)
(e) pourcentages déterminés à partir du spectre de RMN ; * poucentages non significatifs.

TABLEAU XXX

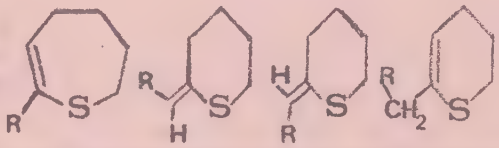
Cyclisation radicalaire de l'hexyne-4 thiol-1 (n=3, R=CH_3)
et du phényl-5 pentyne-4 thiol-1 (n=3, R=C_6H_5)

R	Essai n°	Mode Opératoire	Fractions de distillation (Rendement en %) A thiol hétéro-cycles	B dimères	C Poly-mères	% de thiol et d'hétérocycles dans A (CPV - IR - RMN) Thiol restant		
CH_3	29	hν TQ 81 - M_1 n-Pentane 36°C	41	3	25	25	10	40	25
C_6H_5	30	hν TQ 81 - M_1 n-Pentane 36°C	86	9		20	-	80*	-
C_6H_5	31	hν TQ 81 - M_1 Benzène 80°C	83	14		15	-	85*	-

* pourcentages déterminés par RMN

TABLEAU XXXI

Cyclisation radicalaire de l'hexyne-5 thiol-1 (n=4, R=H)
de l'heptyne-5 thiol-1 (n=4, R = CH_3)
du phényl-6 hexyne-5 thiol-1 (n=4, R = C_6H_5)

R	Essai n°	Mode Opératoire	Fraction de distillation (Rdt en %) A Hétérocycles	B Dimères	C Polymères	% d'hétérocycles dans A (CPV - IR - RMN*) 		
H	36	Peroxyde de benzoyle cyclohexane 81°C	30	70		95(a)	-	-
	37	M_1 - TQ 81 cyclohexane 81°C sans hd	17	17	52	80(b)	10	10
	38	M_1 - TQ 81 n-Pentane 36°C	40	12	40	90(b)	10	-
	39	M_4 - TQ 81 n-Pentane -15°C	19	27	27	100(b)	-	-
	40	M_4 - TQ 81 n-Pentane -60°C	(c) 25	27	16	-	-	-
	41	M_1 - TQ 81 n-Pentane-acétone 36°C	54	44		100(b)	traces	-
CH_3	43	M_2 - TQ 81 n-Pentane 36°C	61	15	33	5	67*	28*
C_6H_5	44	M_3 - TQ 81 Benzène 65°C sans hd	89	9		-	50-50*	-

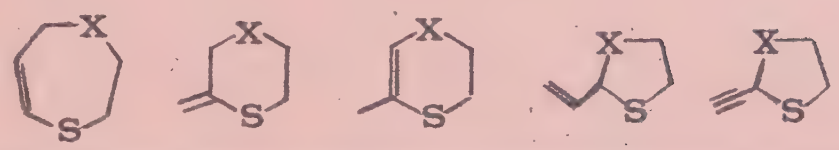
(a) il reste 5 % de thiol ; (b) il reste des traces de thiol
(c) thiol de départ uniquement ; * pourcentages déterminés par RMN.

TABLEAU XXXII

Cyclisation radicalaire du propargyloxy éthane thiol-2
$HC \equiv CCH_2OCH_2CH_2SH$ (X=O)

du sulfure de propargyle et d'éthane thiol-2
$HC \equiv CCH_2SCH_2CH_2SH$ (X=S)

de la N-butyl N-propargyl éthane thiol-2 amine
$HC \equiv CCH_2N(nC_4H_9)CH_2CH_2SH$ (X=NnC_4H_9)

X	Essai N°	Mode Opératoire	Fractions de distillation (Rdt en %) A Hétérocycles	B+C Dimères + Polymères	% d'hétérocycles dans A (CPV-IR-RMN) 	x
O	45	M_1 TQ 81	35	38	60 - 40 - -	-
S	46	n-Pentane	51	45	77(a) 5 8(c) -	-
nC_4H_9 N	47	36°C	36	40	- - - - 10(b)	(b) 25

(a) il reste 10 % de thiol ; (b) il reste 65 % de thiol ; (c) la présence de ce produit de cyclisation n'est peut-être pas significative de l'hétérocyclisation de $HC{\equiv}CCHCH_2CH_2SH$ car des traces de la forme allénique $H\,C{=}C{=}CH{-}SCH_2CH_2SH$ (moins de 5%) pourraient peut être expliquer la formation de ce cycle.

TABLEAU XXXIII

Cyclisation radicalaire de l'heptyne-6 thiol-1

$HC \equiv C(CH_2)_5SH$ (n=5)

de l'octyne-6 thiol-1

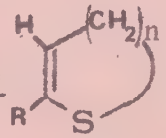
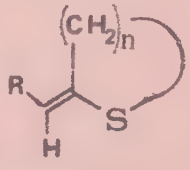
$CH_3C \equiv C(CH_2)_5SH$

du phényl-7 heptyne-6 thiol-1

$C_6H_5C \equiv C(CH_2)_5SH$

de l'octyne-7 thiol-1

$HC \equiv C(CH_2)_6SH$ (n=6)

n(c)	R	essai n°	Mode Opératoire	Fractions de distillation (Rdt en %) A Thiol Hétérocycles	B Dimères	C Polymères	% de thiol et d'hétérocycles dans A (CPV - IR - RMN) Thiol		
5	H	48	M_1 TQ 81 n-Pentane 36°C	24	8	43	Traces	100	-
	CH_3	49		31	16	33	50	-	30(a)
	C_6H_5	50		35	35(b)		100	-	-
6	H	51	M_2-TQ 81 n-Pentane 36°C	9	9	30(b)	20	80	-

(a) plusieurs autres composés en quantité beaucoup plus faible (moins de 5 % chacun).

(b) polymères sur la lampe non compris .

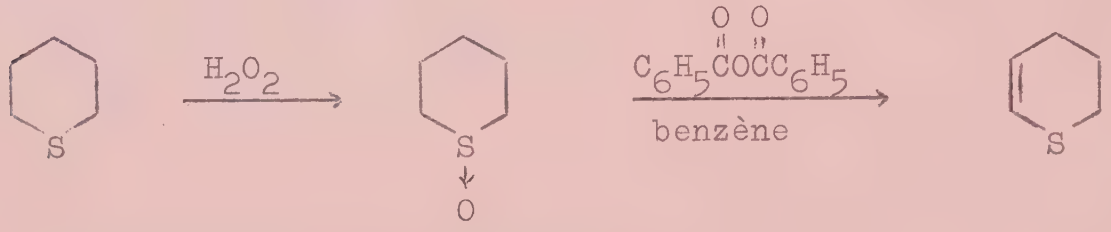
(c) pour n=7 et R=H (essai n° 52) nous n'avons pas pu mettre en évidence du thiacyclodécène-2 de façon certaine.

III-2.5 Synthèse de cycles sulfurés authentiques

Le thiacyclohexène-2 peut être préparé de deux façons :

- à partir du thiacyclohexane (210, 186-b)
- à partir du dihydro-2,3 pyranne (186-a)

Dans le premier cas on fait d'abord le sulfoxide du thiacyclohexane que l'on met ensuite à réagir avec l'anhydride benzoïque



En principe, ce mode de préparation devrait aussi permettre de synthétiser les thiacycloheptène-2, thiacyclooctène-2 et thiacyclononène-2 à partir de thiacycloheptane, thiacycloctane et thiacyclononane respectivement. Toutefois, ces derniers cycles étant encore difficilement accessibles nous n'avons pas essayé d'étendre ce mode de préparation.

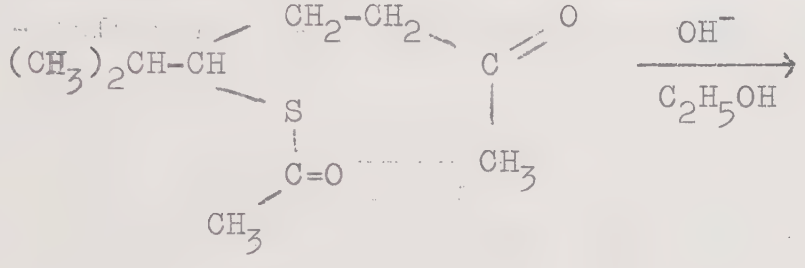
Dans le second cas, il s'agit de la réaction du dihydropyranne-1,3 avec de l'hydrogène sulfuré en présence d'alumine. Pour la même raison que précédemment nous n'avons pas tenté d'étendre ce mode de préparation à partir des homologues supérieurs oxygénés qui sont difficilement accessibles (211).

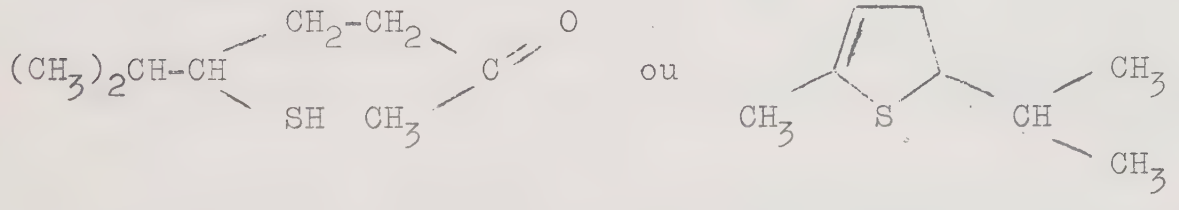
Nous avons utilisés ces deux méthodes pour préparer le thiacyclohexène-2 (§ B-1).

(210-a) D. TARBELL et C. WEAVER - J. Am.Chem.Soc.,1941,63,2939.
-b) L. BATEMAN, J. CUNNEEN et J. FORD - J. Chem. Soc., 1957, 1539.
(211) F. NERDEL, J. BUDDRUS, W. BRODOWSKI et P. WEYERSTAHL - Tet. Lett., 1966, 5385.

Le méthyl-2 thiacyclopentène-2 a été préparé par YUREV et MAKAROV[185] à partir du méthyl-2 thiacyclopentane. Cette préparation met en jeu une séquence réactionnelle identique à celle décrite précédemment pour la préparation du thiacyclohexène-2 à partir du thiacyclohexane. Toutefois, dans le cas du méthyl-2 thiacyclopentène-2, les rendements sont plus aléatoires.

C'est pourquoi nous avons essayé de préparer ce composé d'une façon analogue à celle employée par BATEMAN et GLAZEBROOK[187] pour synthétiser le méthyl-2 isopropyl-5 thiacyclopentène-2.





La pentanone-4 thiol-1 est facilement accessible à partir de la chloro-1 pentanone-4 commerciale par l'intermédiaire de son sel de thiouronium. L'hydrolyse de ce dernier conduit, comme dans la réaction de BATEMAN et GLAZEBROOK, à un thiol attendu mais aussi au méthyl-2 thiacyclopentène-2 isolable en chromatographie en phase gazeuse.

III-2.6 Nature radicalaire de ces cyclisations

Les modes d'initiation que nous avons employés, -peroxyde de benzoyle ou irradiation ultraviolette-, sont bien connus pour former des radicaux thiyles à partir des

thiols. L'intervention éventuelle d'un anion thiolate semble donc très improbable ; en outre la cyclisation nucléophile des thiols se fait dans un tout autre milieu réactionnel avec une catalyse basique.(voir § III-1).

Au cours de la préparation des thiols acétyléniques nous avons constaté qu'un inhibiteur de propagation de réactions radicalaires en chaîne, comme l'hydroquinone, empêche l'hétérocyclisation radicalaire et la polymérisation mais ne peut inhiber les produits résultant d'une hétérocyclisation nucléophile.

C'est ainsi que les impuretés parfois décelables dans le pentène-4 thiol-1 ou l'hexyne-5 thiol-1 sont respectivement le méthylène-2 thiacyclopentane et le méthylène-2 thiacyclohexane.

La recombinaison de deux radicaux thiyles est la seule explication qui peut justifier la formation de disulfure observée au cours de l'irradiation ultraviolette du pentyne-4 thiol-1 en présence d'oxygène (essai n° 18). L'oxygène joue à la fois un rôle d'initiateur par arrachement radicalaire de l'hydrogène de la fonction thiol ou un rôle de piegeur de radicaux[212]. L'obtention de disulfure à partir de thiol en présence d'oxygène ou d'oxydant est du reste une réaction bien connue[213, 214].

Bien qu'aucune étude en résonance paramagnétique électronique ne confirme actuellement, par détection d'intermédiaire ou de dérivés de cyclisation, la nature radicalaire de ces cyclisations, il est difficile de la contester.

(212) K. GRIESBAUM, A. OSWALD et B. HUDSON - J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 1969.

(213) A. FAVA, G. REINCHEMBAL et U. PERON - J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, 6696.

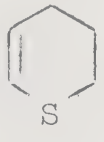
(214) T. WALLACE - J. Org. Chem., 1966, 1217.

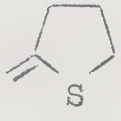
III - 3 - CYCLISATION RADICALAIRE DU PENTYNE-4 THIOL-1.

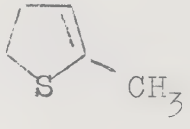
Le tableau n° 29 (p.188-189) récapitule les principaux essais de cyclisation relatifs au pentyne-4 thiol-1. La description expérimentale de ces essais et de certains autres, que nous serons amenés à citer, se trouve au paragraphe C-1.2. Tous ces essais sont numérotés. La série de 1 à 99 correspond à des manipulations concernant le radical thiyle.

Un simple coup d'oeil sur ce tableau permet de constater :

- que l'on peut obtenir trois hétérocycles à partir de ce thiol (fraction A) :





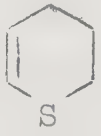


que nous appellerons par abrègement : CH CP MeCP

- que l'on distille après irradiation une fraction B que nous avons appelée "dimères".

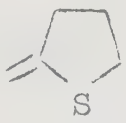
- qu'il se forme une certaine quantité de produits non distillables que nous avons appelée "polymères" (fraction C).

D'après ce que nous savions des cyclisations des thiols éthyléniques et des additions intramoléculaires de radicaux sur une triple liaison (Chapitre I), nous pouvions nous attendre à obtenir les deux hétérocycles :



CH

et



CP

résultant d'une addition intramoléculaire du radical thiyle sur la triple liaison(note)

Nous essaierons de justifier plus loin la pourcentage respectif de ces deux cycles.

Nous allons, d'abord, essayer d'expliquer la formation inattendue à priori du méthyl-2 thiacyclopentène-2 (MeCP), des "dimères" et dans une certaine mesure, des"polymères". Ces explications sont nécessaires à la compréhension de tous nos résultats et en particulier pour leur interprétation cinétique.

Note ; dorénavant nous considèrerons que la formation de CP résulte d'un processus d'addition radicalaire intramoléculaire sauf pour les essais n° 3, 4, 5 et 13 où le pourcentage de ce cycle dans A, indiqué par un astérisque, n'est pas significatif. En effet, si nous calculons le rendement de ce cycle à partir de la quantité de thiol mise à cycliser (Rdt de A X % de CP dans A) nous constatons que pour ces essais ce rendement est inférieur à 5 %. Or le thiol mis à cycliser n'était pas pur à plus de 95 % ; il pouvait donc contenir plus de 5 % de ce cycle (CP) que nous retrouverions dans la fraction A. Pour tous les autres essais soit le thiol mis à cycliser était pur à plus de 98 % soit le rendement en CP est supérieur à 5 % à partir d'un thiol qui était pur à plus de 95 %. La formation de ce cycle est donc significative.

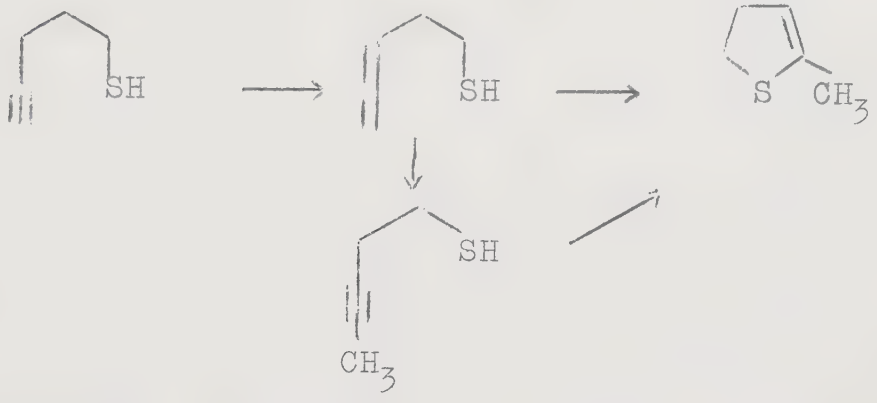
Par ailleurs dans ce cas, l'origine radicalaire de ce cycle ne semble pas pouvoir faire de doute du fait :

- des conditions expérimentales (§ III-2.6)
- de l'impossibilité d'obtenir à partir d'un thiolate dilué dans le n-Pentane une cyclisation nucléophile (§ III-1.2).
- des variations significatives de pourcentage de ce cycle par rapport à CH en fonction de la température lorsque le thiol mis à irradier provient de la même préparation.

III-3.1 Formation du méthyl-2 thiacyclopentène-2 (MeCP)

La formation de ce cycle peut découler de deux processus(Note). Nous les schématiserons de la façon suivante :

soit

soit 

Nous nous sommes efforcés de déterminer dans quelles conditions expérimentales ces deux processus pouvaient intervenir.

III-3.1. Rearrangement du méthylène-2 thiacyclopentane (CP) en méthyl-2 thiacyclopentène (MeCP)(Tableau n° 29bis)

Nous avons effectué une série d'irradiation du CP dans les conditions de cyclisation du pentyne-4 thiol-1 (tableau 29°

Note : par irradiation le CH ne se réarrange pas (essai n° 55-56), ni en présence d'un thiol (essai n° 53-64).

TABLEAU XXIX bis

IRRADIATION DU METHYLENE-2 THIACYCLOPENTANE (CP)

essai n°	Mode opératoire : Solvant	Montage	T°C	t en h irradiation	Rdt en % Produits obtenus : CP	MeCP	X	Polymères
57	n-Pentane	M_3	36	24	76	-	-	4
58	n-Hexane	M_3	50	24	67	-	-	11
59	n-Hexane +1%o benzène	M_3	50	24	38	2	-	16
60(a)	cyclohexane(b)	M_3	81	24	3	48	-	20
61	n-Hexane(c)	M_3	90	8	-	3	-	27
62	n-Pentane	M_6 (TNN 15/32)	20	24	-	traces	5(d)	60

(a) essai 60bis : on récupère uniquement le CP (62 %) après vingt quatre heures de reflux de ce cycle dans le cyclohexane à l'abri de la lumière.

(b) ce cyclohexane contenait d'après son spectre UV du benzène.

(c) ce n-Heptane ne contenait pas de benzène d'après son spectre U.V.

(d) on observe une bande allénique en infrarouge (1960 cm^{-1} : élongation C=C=C).

Nous retiendrons essentiellement de ce tableau que dans certaines conditions expérimentales que nous avons employées pour cycliser le pentyne-4 thiol-1, le composé CP peut se transposer en MeCP et conduire à des polymères. Nous serons donc obligés lors de toute discussion concernant aussi bien le rendement de la cyclisation radicalaire du pentyne-4 thiol-1 que la nature des hétérocycles obtenus de tenir compte de cette observation.

Nous avons considéré que l'étude de la transposition photochimique CP ⟶ MeCP sortait du cadre de notre travail. La compréhension de cette transposition nécessiterait des études plus précises et plus détaillées à partir de résultats plus nombreux que ceux décrits dans le tableau n° 29bis. Nous nous sommes

toutefois attachés à proposer une interprétation à nos résultats à la lumière de nos modestes connaissances personnelles en photochimie afin de mettre éventuellement en évidence et par la suite pour pouvoir éliminer les facteurs expérimentaux qui sont susceptibles de modifier les hétérocycles formés lors des réactions d'addition intramoléculaire.

A 81°C dans le cyclohexane avec le montage M_3 (lampe TQ 81 - irradiation extérieure au ballon en Pyrex) ce réarrangement se fait avec un rendement avoisinant 50 %. A 50°C on observe aussi en présence de traces de benzène un faible pourcentage de MeCP alors que dans les mêmes conditions sans benzène il ne se produit aucun réarrangement. Ces résultats tendraient à montrer que le benzène joue un rôle de photosensibilisateur vis-à-vis de la double liaison du CP. Cette supposition est aussi fondée dans le cas du cyclohexane puisque ce dernier contient également des traces de benzène. Ce rôle photosensibilisateur du benzène par échange triplet-triplet avec les doubles liaisons est d'ailleurs bien connu[204].

Dans ces cas le réarrangement CP → MeCP se ferait à partir de l'état excité triplet de la double liaison du CP.

A 90°C, dans le n-heptane, sans benzène d'après son spectre UV, on ne récupère pas de CP mais uniquement du MeCP. Le rendement en MeCP est faible parce que la différence entre les points d'ébullition du MeCP (Eb = 129-130°C[185]) et du n-Heptane (Eb = 98,5°C), en large excès, n'est pas assez important pour permettre une séparation efficace. Dans ce cas, on ne peut plus invoquer une photosensibilisation par le benzène Le réarrangement CP → MeCP ne peut alors se produire qu'a partir de l'état excité de la double liaison du CP qui absorbe directement la lumière[note]. Evidemment ce processus d'absorption directe peut aussi être invoqué à 81°C dans le cyclohexane pour expliquer le réarrangement CP → MeCP. Ce

Note : d'après son spectre UV (appendice n° 1) le coefficient d'extinction pour ce cycle n'est pas nul en dessus de 2900 Å.

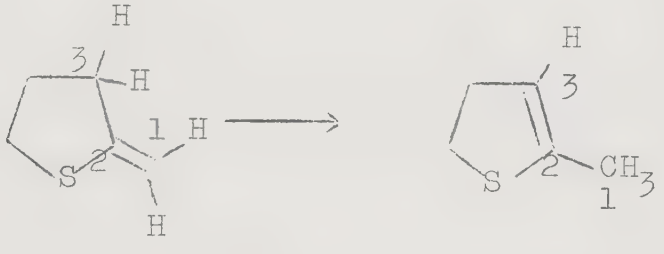
réarrangement est exclusivement d'origine photochimique puisque l'essai 60bis montre que la transposition CP ⟶ MeCP ne se fait pas sans irradiation à cette température. Il semble surprenant qu'en dessous de 50°C nous n'ayons plus observé ce réarrangement. La seule explication que nous puissions proposer réside dans une différence de peuplement des niveaux vibrationnels de l'état fondamental électronique (S°) de la double liaison du CP. Aux environs de 80°C, les niveaux vibrationnels excités de S° seraient légèrement peuplés. Les transitions électroniques à partir de ces niveaux conduiraient à un état excité électronique S_1 dissociatif pour la liaison C-H. Même si ces niveaux vibrationnels excités de S_o sont peu peuplés, il se produirait par leur intermédiaire un phénomène d'écoulement. Par contre, à des températures plus basses ces niveaux ne pourraient plus se peupler et les transitions électroniques à partir de S_o ménéraient à un état excité S_1 qui ne serait pas dissociatif. INNES[215] tient un raisonnement analogue pour expliquer les effets de la température sur la photolyse du chlore. Dans le cas de l'irradiation avec une longueur d'onde de 2500 Å (essai n° 62 ; lampe basse pression TNN 15/32 - sans filtre Pyrex), le CP disparait complètement, il se forme des traces de MeCP et de composé allénique. Dans ces conditions il ne fait aucun doute que la double liaison du CP absorbe la lumière irradiante. L'énergie de cette lumière (λ = 2500 Å ⟶ E ≃ 110 Kcal) est plus forte que celle qui est nécessaire pour effectuer la coupure d'une liaison C-H allylique (CH_2CHCH_2-H DH° = 85 Kcal[55]). On peut donc supposer qu'à partir de l'état excité S_1 la dissociation de la liaison C-H allylique produit des "hydrogènes chauds" qui diffusent rapidement ou réagissent sur le solvant[202]. Le radical allylique de son côté, est relativement stable et transfère très lentement un hydrogène à par-

(215) K. INNES - J. Chem. Ed, 1965, 42, 109.

tir d'un solvant tel que le n-Pentane[58, 216]. Il a donc la possibilité soit de réagir intermoléculairement d'où le rendement élevé en polymères (60 %) soit de se réarranger en radical thiyle allénique[note] d'où la présence de produit allénique dans le faible pourcentage de produits distillés.

Dans les autres cas où nous avons observé le réarrangement CP ⟶ MeCP nous avons irradié avec des longueurs d'onde supérieures à 2900 Å (montage M_3 - irradiation extérieur à un ballon en Pyrex). La double liaison du CP absorbe dans ces conditions moins de 95 Kcal ; cette énergie est toutefois suffisante pourqu'il y ait dissociation de la liaison C-H allylique dans l'état excité.

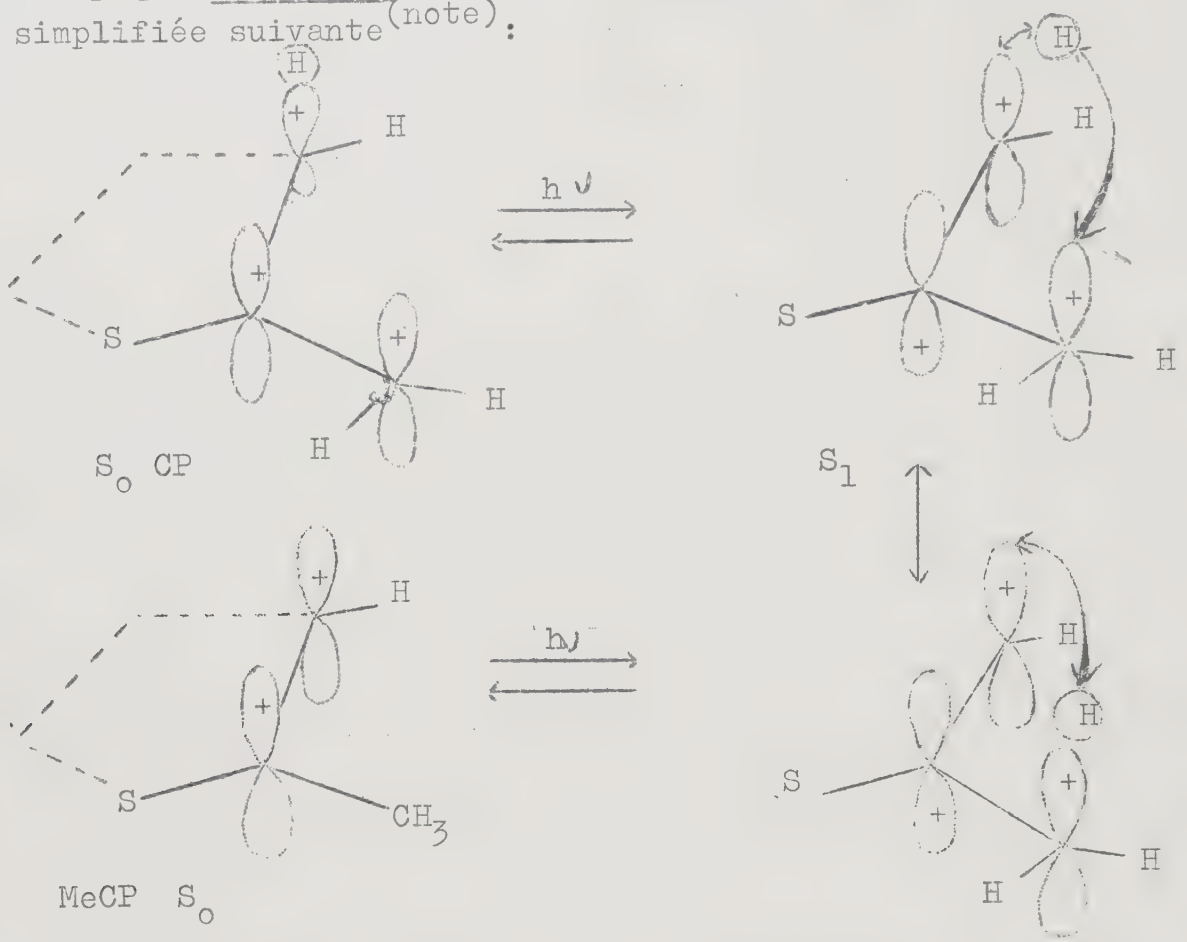
Dans le cas où la dissociation de la liaison C-H allylique découle d'un état excité S_1, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas photosensibilisation par le benzène, la transposition CP ⟶ MeCP correspond à une migration d'hydrogène-1,3.



Note : l'ouverture de ce radical cyclique serait l'inverse de la réaction d'addition intramoléculaire du radical thiyle sur le carbone central allénique. Elle serait donc une illutration de la réversibilité d'une telle addition.

(216) R. LUW - Recl.Trav.Chim.Pays Bas, 1971, 90, 469 et réf. citées.

D'apèrs les règles de WOODWARD HOFFMANN(217) cette migration 1-3 correspond photochimiquement à un processus sigmatropique suprafacial que l'on peut schématiser de la façon simplifiée suivante(note):



La coupure thermique de la liaison C-H allylique du CP conduirait au MeCP par une migration 1-3 d'hydrogène qui serait, d'après les règles de sélection, un processus sigmatro-

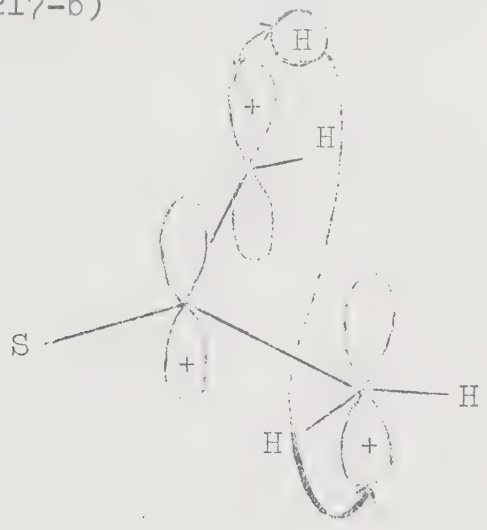
NOTE : la répartition des symétries des orbitales du premier état excité S_1 est assimilée à celle de la première orbitale moléculaire antiliante du radical allyle.

(217-a) R. WOODWARD et R. HOFFMANN- The conservation of Orbital Symmetry, Acad. Press., 1970, p. 114 à 123.

-b) R. WOODWARD et R. HOFFMANN- J.Am.Chem.Soc., 1965, 87, 2511.

-c) NGUYÊN TRANG ANH - Les règles de WOODWARD-HOFFMANN, Ediscience, Paris, 1970, p. 45.

pique antarafacial. Un tel processus est dans ce cas difficile ou impossible(217-b)



Ces irradiations nous ont montré que le CP pouvait se réarranger en MeCP en particulier avec le montage M_3 lorsque la température est voisine ou supérieure à 80°C. Avec le montage M_6 est une lampe qui irradie à 2500 Å le CP a tendance à donner des réactions secondaires (polymères) et à disparaître ainsi de la solution irradiée.

Il ne nous a pas été possible de mettre en évidence le rôle que pourrait jouer un radical thiyle dans cette transposition CP ⟶ MeCP, s'il pouvait en particulier arracher des hydrogène allyliques ; en effet, ce radical s'additionne plus rapidement, semble-t-il, sur les doubles liaisons du CP ou du CH (essai n° 64) et sur la triple liaison du pentyne-4 thiol-1 (essai n° 22).

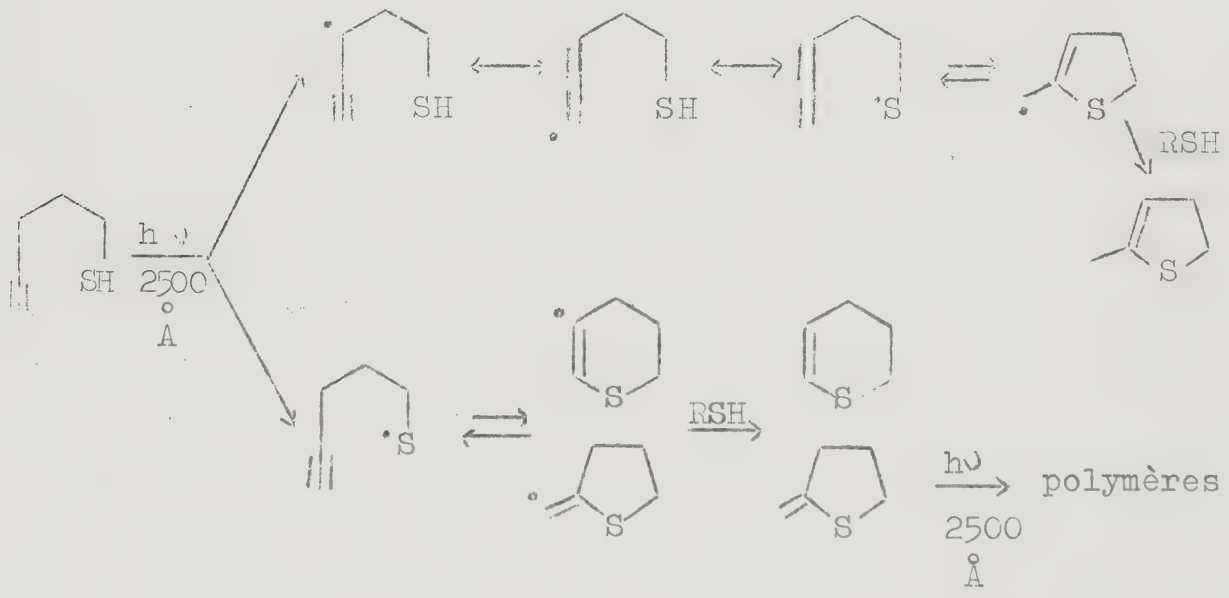
Nous n'avons pas fait une étude semblable pour le composé CH. Toutefois à 36°C (essais n° 55 et 56) dans le n-Pentane, avec ou sans filtre Pyrex, nous n'avons pas observé de transposition; mais il se forme également avec ce composé une légère dégradation en polymères (environ 10 %).

III-3.1.2 Possible réarrangement de la triple liaison en allène.

Les essais de cyclisation à des températures inférieures à 80°C avec des lampes irradiant à 2500 Å (sans filtre Pyrex) conduisent presqu'exclusivement aux composés CH et MeCP (essais n° 2, 9, 10, 11, 12 - Tableau n° 29 p. 188-189).

D'après nos essais d'irradiation du composé CP dans le n-Pentane ou le n-Hexane à des température du même ordre, la formation de MeCP ne peut pas, semble-t-il, résulter de la transposition CP ⟶ MeCP ; en particulier dans le cas de l'essai n° 2 où le CP irradié dans les mêmes conditions donne essentiellement des polymères.

La formation du MeCP ne peut alors s'expliquer que par une isomérisation préalable de la triple liaison acétylénique en doubles liaisons alléniques, le radical thiyle s'additionnant ensuite sur le carbone central de ce système allénique dans ces conditions les processus de cyclisation conduisant aux cycles obtenus peuvent être représentés schématiquement de la façon suivante :



Nous pouvons rejeter l'hypothèse d'une autre isomérisation allène-triple liaison qui conduirait à un radical thiyle butyne-3

puisque le pentyne-3 thiol-1 ne donne aucun produit de cyclisation par irradiation ultraviolette (essai n° 34).

Cette isomérisation triple liaison-allène sous l'effet d'irradiations ultravioletbes inférieures ou égales à 2500 Å a été décrite par plusieurs auteurs[218]. Elle débute par une dissociation radicalaire de la liaison C-H propargylique. Ce mécanisme d'isomérisation par l'intermédiaire d'un radical propargylique, que nous avons admis dans le schém précédent, a été démontré par des études récentes de résonance paramagnétique électronique[218-b,-c]

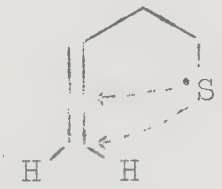
Notre hypothèse d'une isomérisation triple liaison-allène semble fondée quoique nous n'ayons jamais mis en évidence la présence de composés alléniques.

L'arrachement d'un hydrogène propargylique et l'isomérisation triple liaison allène, provoqués par un radical thiyle, n'ont jamais été observés[100-a,194].

L'arrachement de l'hydrogène propargylique résulterait exclusivement du processus photochimique. Cet hydrogène peut soit effectuer une migration 1-3 sur le radical propar-

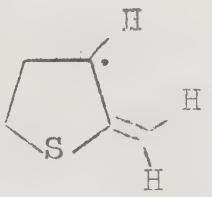
(218-a) R. SRINIVASAN - J.Am.Chem.Soc.,1963, 82, 5063.
-b) D. VOLMAN, K. MAAS et J. WOLSTENHOLME - J.Am.Chem. Soc.,1965, 87 ,, 3041.
-c) J. KOCHI et P. KRUSIC - J.Am.Chem.Soc., 1970, 92, 4110 et réf. citées 6 et 7.

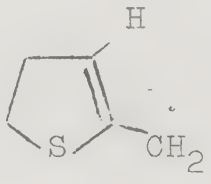
gylique obtenu (processus sigmatropique suprafacial dans la mesure où l'on peut généraliser au système propargylique les règles de WOODWARD-HOFFMANN) soit, comme nous l'avons supposer sur le schéma précédent, "libérer" complètement le radical propargylique. Dans ce cas, ce radical peut transférer l'hydrogène de la fonction thiol intramoléculairement comme sur le schéma ou intermoléculairement. Le radical thiyle allénique obtenu de cette façon se cyclise ensuite. L'orientation de cette addition sur le carbone central du groupement allénique est semblable à celle observée intermoléculairement[194]. D'autre part il nous semble que cette orientation est géométriquement favorisée dans notre cas par rapport à l'addition sur le carbone terminal allénique. Intermoléculairement,



l'addition d'un radical thiyle sur un allène monosubstitué se fait aussi bien sur le carbone central allénique que sur le carbone terminal[194].

L'addition sur le carbone central allénique peut conduire à deux radicaux carbonés allyliques stabilisés par conjugaison :





Il semblerait que le premier radical, d'après nos résultats d'irradiation de CP, conduise à des polymères ou se réouvre (§ III-3.1.1). Par contre le second conduirait au MeCP par transfert d'hydrogène, plus rapide, semble-t-il, que

ces réactions secondaires(note)

Evidemment tous ces processus ne sont que des hypothèses de travail, une étude plus approfondie serait nécessaire pour conclure avec plus de certitude. Toutefois, il semble probable que lors des essais de cyclisation du pentyne-4 thiol-1 n° 25 et 26 l'obtention du MeCP résulte de la transposition CP $\xrightarrow{h\nu}$ MeCP alors que pour les essais n° 2 et 9 à 12, elle découlerait de l'isomérisation photochimique triple liaison-allène.

Dans les cas d'une initiation par le peroxyde de benzoyle ou par irradiation en présence d'une cétone, ces modes d'initiation procédant par arrachement d'hydrogène (§ III-2.1), il est possible qu'ils puissent intervenir aussi bien au niveau de l'isomérisation triple liaison-allène qu'à celui de la transposition CP $\longrightarrow$ MeCP, pour donner du méthyl-2 thiacyclopentène-2 (MeCP).

C'est pourquoi pour étudier le mécanisme de l'hétérocyclisation du pentyne-4 thiol-1, nous n'avons considéré que les essais effectués dans le montage M_3 (irradiation extérieure à un ballon en Pyrex) où la formation de MeCP résulte d'une transposition de CP et non d'un isomérisation de la triple liaison en allène.

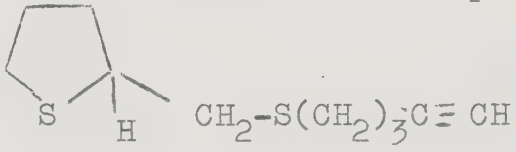
Note : Il est difficile de déterminer quel est de ces deux radicaux carbonés le plus stable : le premier qui a une double liaison disubstituée exocyclique et qui est secondaire, ou le second qui a une double liaison trisubstituée intracyclique et qui est primaire ?

III-3.2 Formation des "dimères"

Lors de la plupart de nos essais de cyclisation du pentyne-4 thiol-1, après distillation de la fraction A correspondant aux hétérocycles éthyléniques (CH, CP, MeCP), nous avons isolé une fraction de distillation B dont le rendement peut aller jusqu'à 30 % (essais n° 5 et 7) lorsque les conditions de dilution ne sont pas suffisantes. Nous avons appelé cette fraction de distillation "dimères" car ses analyses élémentaires correspondent à une formule brute $C_{10}H_{16}S_2$ qui correspond au double de celle du pentyne-4 thiol-1 (C_5H_8S)(note).

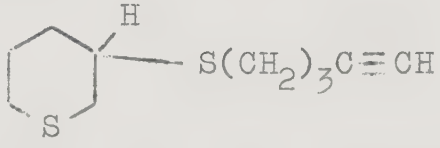
Pour les essais n° 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 17, 23, 24 (tableau 29) nous avons pu déterminer approximativement la composition de cette fraction B grâce à ses spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire (voir partie expérimentale : § C-1.3.1).

Elle est constituée essentiellement par :



que nous appellerons $(CP)^B$

et de



que nous appellerons $(CH)^B$. Le rapport de ces deux cycles reste inférieur à 4. C'est à dire que B contient au maximum 20 % de $(CH)^B$.

Pour les essais (n° 2, 25, 26) il est difficile de déterminer avec certitude la structure des composés constituant

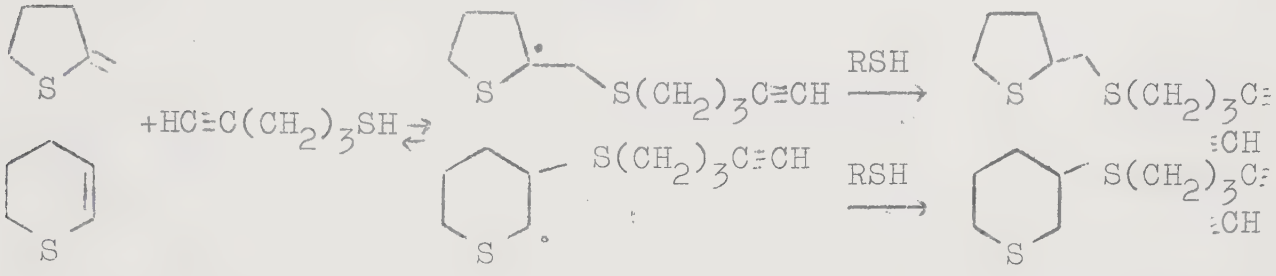
Note : évidemment les analyses de B pourraient correspondre aussi à C_5H_8S ; mais le point d'ébullition de cette fraction et le nombre d'hydrogène déterminé à partir du spectre de RMN sont en désaccord avec une telle éventualité !

la fraction B car ses spectres IR et de RMN sont plus complexes (§ C-1.3.1).

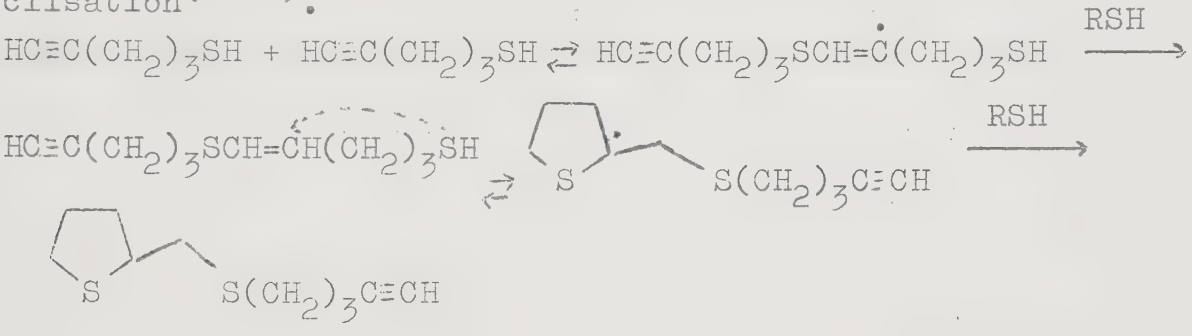
Nous nous sommes donc intéressésplus particulièrement à expliquer la formation prépondérante de $(CP)^B$.

L'obtention des dimères $(CP)^B$ et $(CH)^B$ peut résulter de deux processus :

- processus de diaddition(note) :



- processus d'addition intermoléculaire suivie de cyclisation(note).



Nous remarquerons que le second processus ne peut conduire qu'à $(CP)^B$.

Nous avons effectué une série de manipulations pour essayer de déterminer dans quelle mesure l'un et l'autre de ces processus intervenaient.

Nous avons résumé schématiquement les résultats de ces manipulations dans le tableau 34. Ces essais ont tous été effectués dans le montage M_3 (lampe TQ 81, irradiation extérieure au ballon Pyrex avec deux lampes TQ 81) , dans le n-Pentane à 36°C, avec des conditions de dilution semblables et des temps d'irradiation de vingt quatre heures (essais n° 54, 53, 64) et de trente six heures (essais n° 7, 20,21,22).

Note : L'orientation de la seconde addition sur la double liaison du sulfure éthylénique est sélective. Elle conduit au radical carboné stabilisé par l'hétéroatome de soufre en (§ I-4.3.5).

TABLEAU

MANIPULATIONS SUR L'ORIGINE DE LA FORMATION

Essai n° 7 $HC\equiv C(CH_2)_3SH$ (0,05 m) ⟶ (80) + (20), 56 %

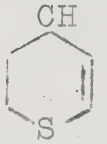
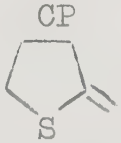
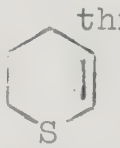
Essai n° 20 $HC\equiv C(CH_2)_3SH$ (0,02 m) + $(CH_3)_3CSH$ (0,004 m) ⟶ (78) + (22), 43 %

Essai n° 21 $HC\equiv C(CH_2)_3SH$ (0,05 m) + $(CH_3)_3CSH$ (0,4 m) ⟶ (85) + (15), 22 %

Essai n° 22 $HC\equiv C(CH_2)_3SH$ (0,026 m) + C_6H_5SH (0,026 m) ⟶ (80) + (20), 1 %

Essai n° 54 $C_6H_5C\equiv CH$ (0,05 m) + CH_3CH_2SH (0,05 m) ⟶ $C_6H_5CH=CHSCH_2CH_3$, 38 %

Essai n° 53 $HC\equiv C(CH_2)_3SH$ (0,013 m) + (0,028 m) ⟶ (90) + (10), 42 %

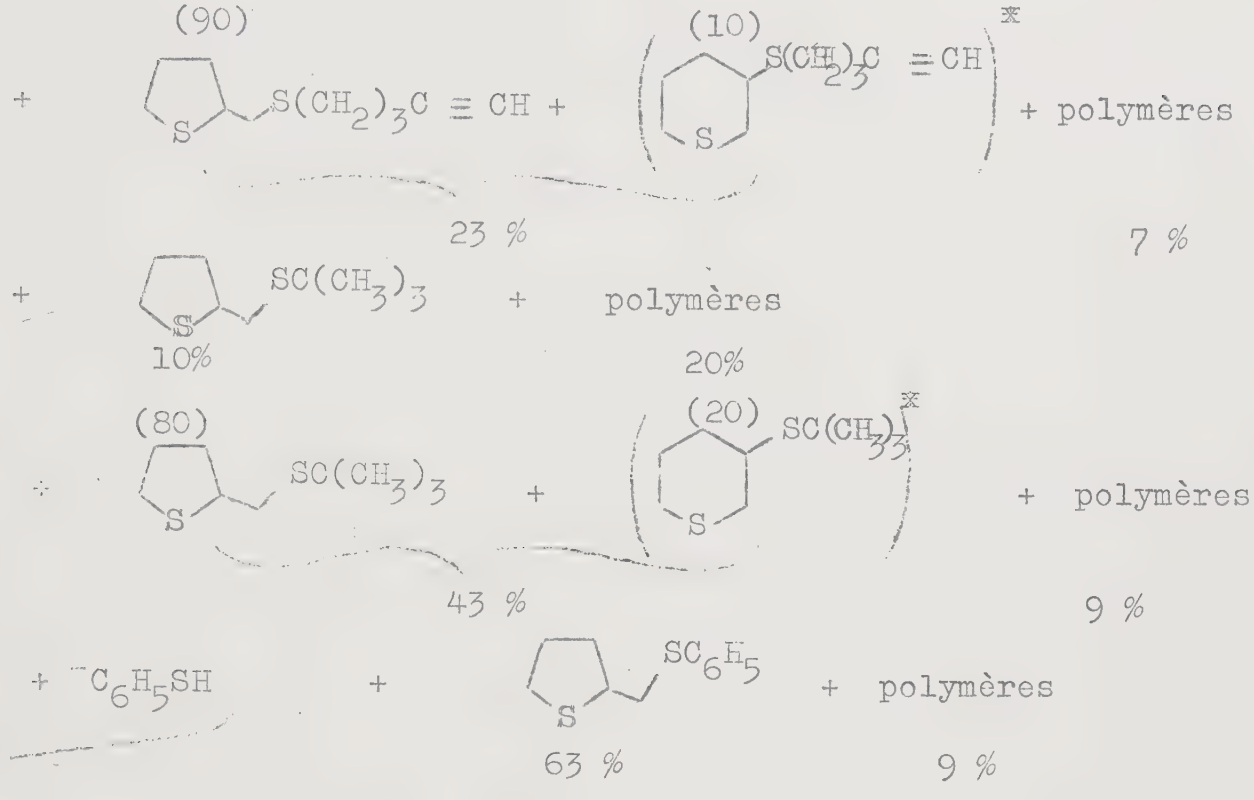
Essai n° 64  (CH) +  (CP) + CH_3CH_2SH ⟶  (par rapport au thiol+CH)

0,0083 m (CH) ; 0,0017 m (CP) ; 0,015 m ; 0,0043 m, 52 % à partir de CH

* L'obtention des composés entre parenthèse n'est pas certaine.

XXXIV

DES "DIMERES" (M_3 - TQ 81 - n-Pentane -- 36°C).



L'essai n° 64 montre qu'un thiol primaire peut s'additionner intermoléculairement sur les doubles liaisons de chacun des hétérocycles monomères obtenus par cyclisation du pentyne-4 thiol-1 (essai n° 7). Cet essai indique en outre que la double liaison du composé CP est au minimum deux fois plus réactive vis-à-vis de cette addition que celle de CH. En effet, à partir d'un mélange de ces deux hétérocycles monomères (correspondant approximativement au pourcentage obtenu lors de la cyclisation du pentyne-4 thiol-1) on obtient 34 % d'addition sur CH et 70 % d'addition sur CP. Qualitativement le composé CP a complètement disparu alors qu'il reste du CH. Le rapport :

$$\frac{\text{addition sur CP}}{\text{addition sur CH}} \simeq 2$$

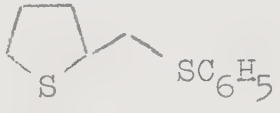
pourrait donc être faussé par la disparition complète de CP. Toutefois, les essais de cyclisation n° 20, 21,22 effectués en présence de thiol très réactif ($(CH_3)_3SH$ ou C_6H_5SH) montrent qu'il reste du CP alors que la quantité de thiol que nous avons ajoutée, n'a pas totalement réagi. Par ailleurs les pourcentages de CH et de CP formés, dans la fraction A, sont presque semblables à ceux que l'on observe lorsqu'il n'y a pas eu adjonction d'un thiol (essai n° 7). Il est donc vraisemblable que ce rapport reflète la réactivité relative de CP et CH vis-à-vis de l'addition intermoléculaire d'un thiol dans nos conditions opératoires de cyclisation(note). C'est-à-dire que pour l'essai de cyclisation n° 7 nous aurions dû obtenir approximativement 67 % de (CP)B et 33 % de (CH)B et pour les essais n° 20,21,22 des pourcentages analogues des composés d'addition du thiol ajouté sur CH et CP. Or, pour tous ces essais, il se forme

Note : cette réactivité relative, définie dans nos conditions opératoires de cyclisation où il se forme environ 80 % de CH et 20 % de CP ne reflète certainement pas la différence de réactivité intrinsèque de ces hétérocycles vis-à-vis de l'addition d'un radical thiyle qui pourrait être déterminée par une étude cinétique.

presqu'exclusivement le "dimère" avec un hétérocycle à cinq chaînons.

Ce résultat ne peut pas s'expliquer par une réactivité beaucoup plus importante, que celle que nous avons estimée, du CP par rapport au CH puisqu'il s'est formé lors des essais 7, 21 et 53 des pourcentages non négligeables de produit d'addition sur le CH (bien que ces produits n'aient pu être identifiés en toute certitude dans les mélanges B).

Dans le cas de l'essai n° 22, la formation exclusive de :



avec un bon rendement, ne peutpas résulter d'une addition sélective sur CP puisqu'il faudrait admettre que la cyclisation du pentyne-4 thiol-1 conduit presqu'exclusivement au CP en présence de quantité équimoléculaire de thiophénol. Ce comportement du pentyne-4 thiol-1 serait surprenant puisque :

- on observe pour cet essai dans la fraction A les mêmes pourcentages de CH et de CP que pour l'essai n° 7.
- dans les mêmes conditions en remplaçant le thiophénol par un excès de tertiobutyl mercaptan ,(essai n° 21), la cyclisation du pentyne-4 thiol-1 conduit toujours à des pourcentages de CH et de CP dans A semblables à ceux de l'essai n° 7 avec seulement un rendement légèrement diminué.

Il faut donc envisager l'intervention d'un autre processus qui conduit aussi au dimère avec un hétérocycle à cinq chaînons. Il s'agit vraisemblablement de l'addition intermoléculaire du thiol sur la triple liaison du pentyne-4 thiol-1 suivie de la cyclisation exclusivement à cinq chaînons, du thiol formé (voir schéma précédent).

La possibilité d'addition intermoléculaire du radical thiyle sur une triple liaison, dans les conditions de cyclisation du pentyne-4 thiol-1, est d'ailleurs démontrée pour les essais n° 54 et 22.

On peut donc conclure que lors de nos essais de

cyclisation du pentyne-4 thiol-1, les deux processus de formation de dimères interviennent.

Au cours de l'essai n° 7, par exemple, il s'est formé 10 % de $(CH)^B$ et 90 % de $(CP)^B$. La formation de $(CH)^B$ résulte du processus de "diaddition" (addition du pentyne-4 thiol-1 sur CH) ; puisque, dans nos conditions de cyclisation le rapport :

$$\frac{\text{addition sur CP}}{\text{addition sur CH}}$$

est de l'ordre de 2, 20 % de $(CP)^B$ proviennent aussi du processus de "diaddition" (addition du pentyne-4 thiol-1 sur CP). Il s'est donc formé approximativement 70 % de $(CP)^B$ par le processus d'addition intermoléculaire suivie de cyclisation.

Par conséquent, ce dernier processus est à l'origine de la plus grande partie du dimère $(CP)^B$.

Cette conclusion est importante car elle démontre que, même dans les conditions de haute dilution utilisées (à partir d'une solution 0,07 mole/l), la réaction intermoléculaire d'addition entre en compétition avec la réaction de cyclisation.

III-3.3 Formation des "polymères"

L'origine des "polymères" est pratiquement indéterminable expérimentalement. Nous sommes donc réduits aux hypothèses. Les plus vraisemblables reposent sur l'analogie que l'on peut faire avec l'origine des dimères : les polymères résulteraient d'additions intermoléculaires sur les triples liaisons du pentyne-4 thiol ou des dimères, suivies d'autres additions et ainsi de suite. Les doubles liaisons formées de CP ou CH, ou après une première addition sur une triple liaison, peuvent aussi donner des réactions d'addition d'où de nouvelles possibilités de polymérisation.

Une polymérisation du type acétylénique ne mettant en

jeu que la triple liaison initiée par le radical thiyle ou la lumière ultraviolette, semble plus improbable mais ne peut être rejetée à priori.

III-3.4 Etude de mécanisme de cyclisation radicalaire du pentyne-4 thiol-1

Nous nous sommes efforcés de situer cette hétérocyclisation par rapport au schéma cinétique formel que nous avons proposé au chapitre I. Nous essaierons aussi de déterminer les effets qui influencent l'orientation de l'addition intramoléculaire du radical thiyle sur une triple liaison.

Cette étude repose sur les pourcentages respectifs des hétérocycles CH, CP et MeCP obtenus par cyclisation du pentyne-4 thiol-1. C'est pourquoi les paragraphes précédents ont été consacrés aux réactions secondaires qui étaient susceptibles de modifier ces pourcentages. Nous avons vu quelles étaient les origines de la formation de MeCP et des "dimères" Le processus de formation du dimère $(CP)^B$ qui met en jeu une réaction intermoléculaire entre deux molécules de pentyne-4 thiol-1 ne modifie pas les pourcentages d'hétérocycles dans A. Il n'en est pas de même pour les formations des dimères $(CH)^B$ et $(CP)^B$ qui découlent de l'addition du thiol sur CH et CP respectivement, pour la transposition CP $\longrightarrow$ MeCP et pour l'isomérisation triple liaison-allène. Nous essaierons de déterminer dans quelle mesure ces processus faussent les pourcentages de cycle à cinq chaînons obtenus dans A.

Parmi tous les modes opératoires que nous avons expérimentés (tableau n° 29) nous avons retenu l'irradiation ultraviolette extérieure au ballon en Pyrex pour servir de support expérimental à cette étude. Plusieurs raisons ont guidé ce choix :

- les rendements en cycles CH, CP et MeCP sont les meilleurs.

- l'isomérisation triple liaison.allène était impossible.
- le pourcentage de cyclisation à cinq chaînons est toujours significatif.
- il se forme moins de polymères que lors d'une irradiation plongeante dans le milieu réactionnel(note)

- III-3.4.1 Evolution du pentyne-4 thiol-1 pendant l'irradiation-schéma cinétique

Nous avons expérimenté plusieurs techniques pour suivre directement cette évolution à partir d'échantillons prélevés de la solution irradiée. Dans ces conditions expérimentales le pentyne-4 thiol-1 et les produits formés sont en solution très dilués (généralement 0,05 mole/l).

La spectrométrie ultraviolette s'est avérée inefficace pour suivre la disparition du thiol car les bandes qui disparaissent sont trop voisines de celles qui apparaissent.

La chromatographie sur couche mince eut été certainement la méthode la plus élégante pour suivre cette évolution Mais les pourcentages que nous avons pu déterminer étaient trop imprécis. Parmi plusieurs supports expérimentés : gel de silice, alumine, gel de silice imprégné de nitrate d'argent, seul le gel de silice nous a donné des conditions de séparation satisfaisantes,avec comme éluant un mélange cyclohexane-benzène.

En définitive, nous avons utilisé la chromatographie en phase gazeuse. Toutefois, nous avons constaté que suivant les conditions d'injection de l'échantillon la transposition CP ⟶ MeCP était plus ou moins importante. C'est à dire qu'après injection d'un échantillon pur et authentifié de CP on recueille à la sortie du chromatographe du CP et du MeCP, aussi bien sur Carbowax 20 M que sur Silicone. Mais il semble que l'addition

Note: Avec ce type d'irradiation, il s'est toujours formé un dépôt au niveau du brûleur de la lampe TQ 81.

des aires des pics correspondant au CP et au MeCP réflète toujours la proportion de CP dans des mélanges connus de CH et CP. Par ailleurs la chromatographie en phase gazeuse ne permet pas de mettre en évidence la proportion de "dimères" et de "polymères" formées, d'une façon reproductible (note).

Au cours de l'irradiation, la disparition du pentyne-4 thiol-1 suit une courbe asymptotique. Le thiol disparait beaucoup plus rapidement au début de l'irradiation qu'à la fin. De même, l'apparition du thiacyclohexène-2 (CH) est rapide au début de l'irradiation puis devient de plus en plus lente.

Par contre, les aires des pics correspondant au CP et au MeCP sont variables, on constate toutefois une augmentation de la somme de ces aires. Les formations de CH, CP et MeCP résultent donc bien de la cyclisation du pentyne-4 thiol-1.

Les pourcentages d'hétérocycles CH, CP, MeCP et de thiol restant (environ 5 %) à la fin de l'irradiation, avant distillation complète du solvant, sont légèrement différents de ceux que l'on détermine dans la fraction A de distillation. La proportion de thiol a encore diminué probablement parce-qu'il s'additionne intermoléculairement sur les doubles liaisons des CH et CP formés.

Du fait de la faible proportion de CP obtenu, s'il restait trop de thiol non cyclisé à la fin de l'irradiation, il pourrait réagir sur la double liaison du CP et faire disparaitre à la limite complètement ce cycle. C'est pourquoi nous avons irradié environ pendant trente six heures, temps d'irradiation après lequel il reste généralement moins de 5 % de thiol non cyclisé, et nous avons procédé aux analyses spectrométriques et chromatographiques des mélanges A obtenus

Note : une série d'injection de mélanges à proportion connue de cycles CH, CP "dimères" et chlorobenzène comme référence, ne nous a pas donné de résultats reproductibles.

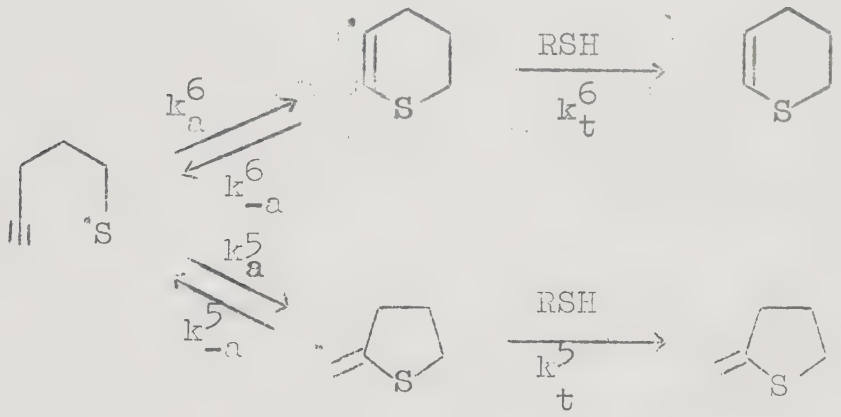
immédiatement après isolement.

Nous désignerons par $(CP')^B$ la fraction de $(CP)^B$ provenant de l'addition du pentyne-4 thiol-1 sur CP. Nous devons avoir d'après notre discussion du paragraphe III-3.2. : $(CP')^B = 2(CH)^B$, $(CH)^B$ ne pouvant provenir que de l'addition du pentyne-4 thiol-1 sur CH. Si nous désignons par (6) et (5) les produits correspondant aux processus d'hétérocyclisation à six et cinq chaînons, respectivement, nous aurons(note) :

$$(6) = (CH)^A + (CH)^B$$

$$(5) = (CP)^A + (CP')^B = (CP)^A + 2(CH)^B$$

Si l'étape d'addition du radical thiyle sur une triple liaison est réversible (§ I-4.3.3. et I-4.3.4) et si celle de transfert d'hydrogène ne l'est pas, nous pouvons proposer un schéma cinétique d'hétérocyclisation semblable à celui du paragraphe I-4.2.7, dont nous essaierons de vérifier le bien fondé.



Le rapport $\bar{P}$ correspond à (6)/(5) déterminé expérimen-

Note : pour les essais 25 et 26, nous considérons que le pourcentage de MeCP observé correspond au pourcentage de CP qui s'est réarrangé car au cours de cette transposition il se forme très peu de polymères (moins de 20 % : essais n° 59-60).

talement[note].

Dans certains cas les termes $(CH)^B$ et $(CP')^B$ étant très petits par rapport à $(CH)^A$ et $(CP\text{-}MeCP)^A$, le rapport $\bar{P}$ peut-être assimilé à :

$$\frac{(CH)^A}{(CP\text{-}MeCP)^A}$$

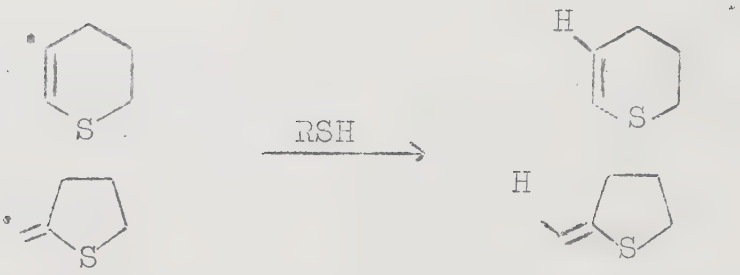
Nous avons d'abord déterminé l'origine de l'étape de transfert d'hydrogène afin de savoir si cette réaction pouvait être réversible ou non.

III-3.4.2 Origine de la réaction de transfert d'hydrogène

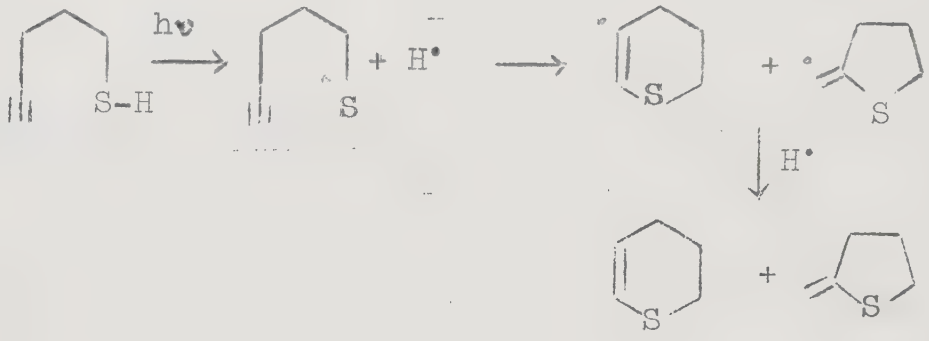
Cette réaction de transfert d'hydrogène peut se faire à priori de quatre façons :

- arrachement d'hydrogène intermoléculaire avec une autre molécule de thiol, processus normalement observé au cours de l'addition intermoléculaire d'un thiol sur une triple liaison (mécanisme en chaîne).

Note : dans ce rapport $\bar{P}$, les pourcentages de polymères issus de CH et de CP n'interviennent pas. En effet, ces pourcentages modifieraient très peu ce rapport puisqu'au total les polymères (C) représentent moins de 20 % des produits de l'irradiation alors que les fractions A et B en totalisent plus de 60 %. La réactivité de CP étant le double environ de celle de CH vis-à-vis de l'addition d'un thiol, les termes supplémentaires qui interviendraient au numérateur et au dénominateur seraient peu différents et faibles. En outre, la polymérisation peut être due à une série de réactions intermoléculaires ne mettant pas en jeu CH, CP ou MeCP.



- réassociation avec l'hydrogène atomique produit par le photolyse de la liaison S-H :



- arrachement d'un hydrogène à une molécule de solvant comme il a été démontré pour les cyclisations de cyano esters éthyléniques.

- arrachement d'un atome d'hydrogène en position allylique ou propargylique sur une molécule de **réactif** ou de produit.

Il faut noter que ces quatre processus de transfert peuvent se produire simultanément à des degrés plus ou moins importants.

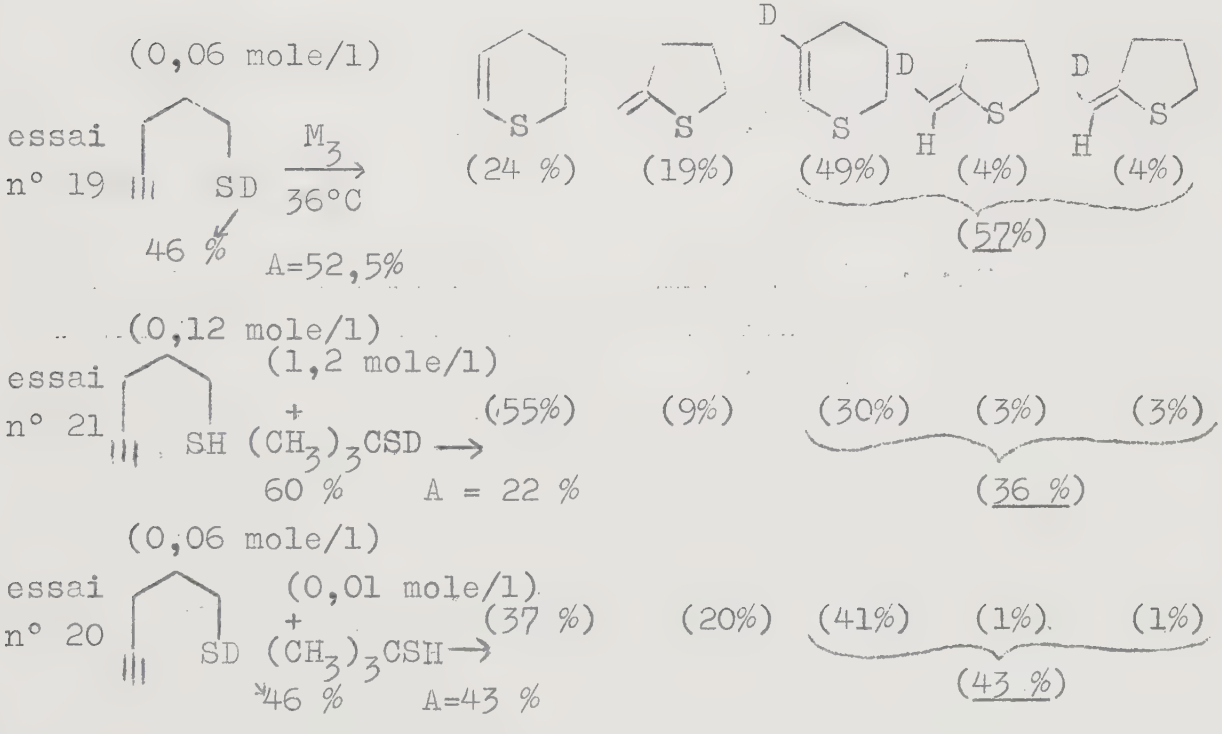
Les rendements en cycles dans A obtenus dans le n-Pentane, le n-Hexane et le cyclohexane (essais n° 23, 25, 26) sont presque identiques (environ 52 %). Avec le benzène (essai n° 8 : 37 %) on n'observe pas une diminution importante de ce rendement contrairement à ce qui est observé lors de la cyclisation des cyano esters éthyléniques dont le rendement passe de 86 % dans le cyclohexane à 20 % dans le benzène[136].

En outre, les essais de cyclisation de disulfure ne donnent que de faible rendement en CH et CP (moins de 10 %, essais n° 27 et 28). Ces résultats montrent que la réaction de

transfert d'hydrogène ne se fait pas avec le solvant ou très peu, ni par arrachement d'hydrogène allylique ou propargylique.

Dans le n-Pentane, l'obtention de CH et CP deutérés à 57 % à partir de pentyne-4 thiol-1 deutéré à 46 %(note) confirme que le transfert d'hydrogène ne se fait pas à partir du solvant mais à partir du thiol (essai n° 19).

L'obtention de 36 % d'hétérocycles deutérés à partir de pentyne-4 thiol-1 non deutéré en présence de tertiobutyl mercaptan deutéré à 60 % montre que la réaction de transfert procède essentiellement par arrachement d'hydrogène intermoléculaire comme dans un processus d'addition en chaîne (essai n° 21). La légère diminution, si elle est significative, du pourcentage d'hétérocycles deutérés (43 %) à partir de pentyne-4 thiol-1 deutéré à 46 % en présence de tertiobutyl mercaptan, confirmerait ce résultat (essai n° 20).



Note : l'erreur sur ces pourcentages en produits deutérés est relativement importante entre 5 et 10 %. On peut donc considérer en première approximation que le pourcentage d'hétérocycle deutéré est semblable à celui du thiol de départ deutéré.

L'essai n° 21 semble un argument suffisant en faveur d'un mécanisme en chaîne ; en outre, deux autres observations vont à l'encontre d'un processus de réassociation avec l'hydrogène atomique :

- la courbe de disparition du thiol pendant l'irradiation à une allure asymptotique (§ III-3.4.1).
- la concentration en thiol influence le processus d'hétérocyclisation comme nous allons le voir au paragraphe suivant.

La réaction de transfert d'hydrogène résulte donc essentiellement d'un arrachement d'hydrogène intermoléculaire avec une autre molécule de thiol.

Cette réaction de transfert d'hydrogène résulte donc essentiellement d'un arrachement d'hydrogène intermoléculaire avec une autre molécule de thiol.

Cette réaction de transfert ne peut pas être réversible puisque d'une part les radicaux thiyles ne sont pas de bons arracheurs d'hydrogène[49-b] et que d'autre part les hydrogènes vinyliques sont très difficiles à arracher même par des radicaux phényle[219].

III-3.4.3 Influence de la dilution du thiol - Réversibilité de l'étape d'addition intramoléculaire.

Nous avons vu aux paragraphes I-4.3.3. et I-4.3.4 que l'étape de l'addition intermoléculaire d'un radical thiyle sur une triple liaison est réversible. Le schéma cinétique que nous avons proposé au paragraphe III-3.4.1 supposait qu'il en était de même pour une addition intramoléculaire.

D'après l'analyse générale de ce schéma formel que nous avons faite aux paragraphes I-4.2.7 et I-4.2.8, si cette

(219) R. BRIDGER et R. RUSSEL - J.Am.Chem.Soc., 1963, 85, 3754.

addition intramoléculaire n'était pas réversible, le rapport

$$\bar{P} = \frac{(6)}{(5)} = \frac{k_a^6}{k_a^5}$$

devrait être indépendant de la concentration en thiol (équation n° 8).

Or d'après les résultats de nos essais de cyclisation à différentes dilutions (tableau 35), ce rapport $\bar{P}$ n'est pas indépendant de la dilution.

En particulier lorsque l'on additionne le pentyne-4 thiol-1 à haute dilution dans une solution de n-Pentane contenant déjà 1,2 mole par litre de tertiobutyl mercaptan (essai n° 21), le rapport $\bar{P}$ = (6)/(5) diminue d'une façon significative compte tenu de la formation des dimères $(CH)^B$ et $(CP')^B$ résultant de l'addition du tertiobutyl mercaptan sur CH et CP respectivement. En série éthylénique où il a été démontré que l'addition intramoléculaire du radical thiyle est réversible[156-a et d] on observe aussi une variation de ce rapport $\bar{P}$ en fonction de la concentration en thiol Nos conditions opératoires étant semblables, il semble que nous puissions admettre que les mêmes causes produisent les mêmes effets.

Tous ces arguments, nous permettent de supposer que l'addition intramoléculaire d'un radical thiyle sur une triple liaison est aussi réversible. Cette hypothèse de travail nous aidera à interpréter les variations de ce rapport $\bar{P}$ en fonction de la température.

III-3.4.4 Influence de la température

Dans les mêmes conditions de dilution, avec le même montage expérimental, le rapport $\bar{P}$ = (6)/(5) varie en fonction de la température (tableau 36).

TABLEAU

INFLUENCE DE LA DILUTION DU THIOL

Essai n°	Temps d'addition de $HC\equiv C(CH_2)_3SH$ à haute dilution	Estimation[(a)] de la concentration initiale en (RSH)	Rendement (%) $(CH)^A$	Rendement (%) $(CP)^A$
7	17 h	dilution infinie	45	11
23	4 h	inférieure à 0,07 mole/l	39	13
24	2 h	environ 0,07 mole/l	43	18
21	19 h	1,2 mole/l de $(CH_3)_3CSH$	18,5	3,5

(a) la concentration en thiol (RSH) varie du début à la fin de
les dilutions nous donnent un ordre de grandeur de cette
figurer.

(b) pour les essais 7, 23, 24 (voir § C-1.3.1) : il y a 10 %
$(CH)^B$ et $(CP')^B$ sur $\bar{P}$ est faible car $(CH)^A$ et $(CP)^A$ sont

Note : si notre hypothèse de travail $(CH)^B = (CP')^B/2$ était
provenaient uniquement de l'addition du thiol sur CP, (5) serait
essais 7 et 21 irait toujours dans le même sens.

XXXV

SUR LE RAPPORT $\bar{P} = (6)/(5)$[note]

Rendement[b] (%) $(CH)^B$ avec RSH $\rightarrow$ $(CH)^B$	$(CP')^B/2$ avec RSH $\rightarrow$ (CP')	(6) $(CH)^A + (CH)^B$	(5) $(CP)^A + (CP')^B$	$\bar{P}$
CH	CP			
1,4	2,8	46,4	13,8	3,35
0,7	1,4	39,7	14,4	2,75
0,5	1	43,5	19	2,30
8,5	1,7	27	20,5	1,30

l'irradiation. Nous ne pouvons donc pas connaître (RSH), seules concentration. Ce sont ces dilutions que nous avons fait

de $(CH)^B$ dans B d'après leurs spectres de RMN. L'influence de beaucoup plus grands.

fausse, c'est-à-dire à la limite si tous les dimères $(CP)^B$ majoré pour tous les essais mais la variation de $\bar{P}$ entre les

TABLEAU XXXVI

VARIATION DE $\bar{P}$ = (6)/(5) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

essai n°	T°C	Rendement en %		% d'hétérocycles dans A			$\bar{P}$
		A	B	CH	CP	MeCP	
23	36°C	52	14	75	25	-	3,00
25	68°C	55	9	71	9	20	2,45
26	81°C	48	6	69	5	26	2,22

Nous avons vu au paragraphe III-3.1.1 que dans ces conditions opératoires (filtre Pyrex) la formation de MeCP ne pouvait provenir que de la transposition CP ⟶ MeCP. Nous avons admis qu'en première approximation le pourcentage de MeCP correspond au pourcentage de CP qui s'est transposé puisque, dans ces conditions d'irradiation, cette transposition est accompagnée de moins de 20 % de polymérisation. Ce pourcentage de polymérisation est semblable à celui observé lors d'irradiation de CH pur (10 %)(essai n° 55). En outre pour calculer $\bar{P}$ nous n'avons tenu compte que des pourcentages de CH et de CP dans A puisque les rendements en "dimères"(B) sont inférieurs à 14 % et que dans ces conditions $(CP')^B = 2(CH)^B$ sont très petits devant $(CH)^A$ et $(CP)^A$.

Dans cet intervalle de température entre 36 et 81°C la courbe représentant la fraction $R \log \bar{P} = f(1/T)$ peut être assimilée à une droite.

Sa pente, calculée par régression linéaire (programme PHA 04 - Ordinateur IBM 1130)(note) est égale à 1,41 ± 0,08 Kcal/mole.

Ce calcul statistique permet d'établir que cette pente est significative à 5 % près donc que les trois points correspondant à nos données expérimentales peuvent être considérés comme alignés. Les hypothèses que nous avons faites pour

Note : nous remercions sincèrement Monsieur A. BARLATIER pour ces calculs.

calculer $\bar{P}$ semblerait donc valables.

Quelle signification extrathermodynamique peut-on attribuer à la valeur de cette pente ?

En postulant que l'étape d'addition du radical thiyle est réversible il faut que l'on ait :

$$k_t^6 (RSH) \ll k_{-a}^6$$

et $$k_t^5 (RSH) \ll k_{-a}^5$$

pour pouvoir écrire

$$\bar{P} = \frac{k_a^6 \, k_t^6 \, k_{-a}^5}{k_a^5 \, k_t^5 \, k_{-a}^6}$$

C'est à dire que la dilution soit assez importante pour que $\bar{P}$ soit devenu indépendant de (RSH).

La pente de la droite $R \log \bar{P} = f(1/T)$ entre 36 et 81°C correspond alors à :

$$\Delta H_a^5 - \Delta H_a^6 + \Delta H_t^{5\neq} - \Delta H_t^{6\neq}$$

Puisque les trois points correspondant à nos trois essais sont alignés, l'équation de cette droite $R \log \bar{P}$ ne dépend que de 1/T et pas de (RSH)(note). Nous pouvons donc assimiler la valeur numérique de la pente de cette droite à l'expression extrathermodynamique précédente :

$$\Delta H_a^5 - \Delta H_a^6 + \Delta H_t^{5\neq} - \Delta H_t^{6\neq} = 1{,}41 \pm 0{,}08 \text{ Kcal/mole}$$

Note : nous avons vu au paragraphe précédent que pour l'essai n° 23, $\bar{P}$ n'était pas encore indépendant de (RSH) puisqu'à plus grande dilution (essai n° 7) $\bar{P}$ augmente. Les conditions de dilution étant identiques entre nos trois essais à température variable, il semblerait que (RSH) n'intervienne pas dans la détermination de la pente de la fonction $R \log \bar{P} = f(x)$.

Si nous supposons que les enthalpies d'activation des réactions de transfert d'hydrogène du thiol avec les radicaux vinyliques à cinq et six chaînons sont identiques ($\Delta H_t^{5\neq} = \Delta H_t^{6\neq}$) il reste :

$$\Delta H_a^5 - \Delta H_a^6 = 1,41 \pm 0,05 \text{ Kcal/mole}$$

Si on admet, les entropies d'activation de ces réactions de transfert sont identiques :

$$\Delta S_t^{6\neq} = \Delta S_t^{5\neq}$$

à 96°C on a : $\Delta S_a^6 - \Delta S_a^5 = 2,6$ u.e.

$$\Delta G_a^5 - \Delta G_a^6 \simeq 2,1 \text{ Kcal/mole.}$$

Remarque, si on admet que la réaction d'hétérocyclisation radicalaire obéit à un contrôle totalement thermodynamique (réversibilité de l'addition et vitesses de transfert identiques à partir des deux radicaux vinyliques intermédiaires), il en résulterait que le radical :

est d'environ 2,1 Kcal/mole plus stable que

Il faut toutefois considérer cette valeur avec beaucoup de précautions en raison de la difficulté d'interprétation des résultats obtenus (dimère. CP ⟶ MeCP) et des hypothèses que nous avons été obligées de postuler (Rlog P indépendant de (RSH), addition réversible, vitesses de transfert identiques).

En conclusion, l'interprétation de nos essais de cyclisation du pentyne-4 thiol-1 a soulevé de nombreux problèmes :

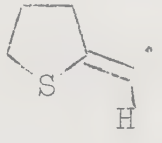
- transposition CP ⟶ MeCP
- isomérisation triple liaison allène

} influence de l'irradiation

- origine des "dimères" ou de "la diaddition".
- réversibilité de l'étape d'addition intramoléculaire du radical thiyle sur la triple liaison.
- contrôle thermodynamique de cette hétérocyclisation.

Ces problèmes illustrent la complexité d'une étude rigoureuse du mécanisme d'hétérocyclisation en série acétylénique. Nous nous sommes contentésde proposer des hypothèses de travail pour interprêter d'une façon cohérente, si ce n'est rigoureuse, nos résultats expérimentaux.

Si ces hypothèses semblent justifiées, il est bien évident que certaines mériteraient d'être vérifiées avec d'autres moyens d'investigation. En particulier, il serait nécessaire de démontrer que l'étape d'addition intramoléculaire est effectivement réversible en préparant le radical



de façon non ambigüe à partir d'un perester par exemple, comme cela a été effectué pour les additions intramoléculaires de cyano-esters sur les doubles liaisons[136]. L'obtention de thiacyclohexène-2 à partir de ce radical, en présence de thiol, démontrerait alors sans ambiguité la réversibilité de l'étape d'addition.

III-4 GENERALISATION A D'AUTRES THIOLS ACETYLENIQUES

Nous avons essayé de cycliser, par addition intramoléculaire d'un radical thiyle sur une triple liaison, deux séries dethiols acétyléniques.

$RC \equiv C(CH_2)_nSH$ n=2, 3, 4, 5 R=H, CH_3, C_6H_5

et n=6,7 R=H

et $HC \equiv C\ CH_2X\ CH_2CH_2SH$ (X = O, S, N-nC_4H_9)

Ces essais de cyclisation nous ont permis :

- de synthétiser un grand nombre d'hétérocycles sulfurés éthyléniques nouveaux.
- d'étudier l'influence de n, R et X sur l'hétérocyclisation radicalaire des thiols.
- d'étudier la stéréochimie de cette hétérocyclisation dans le cas où R=CH_3 ou C_6H_5 avec n = 3, 4.

Parmi les nombreuses conditions opératoires que nous avons expérimentées avec le pentyne-4 thiol-1 (tableau 29) nous nous sommes généralement servis pour ces essais de cyclisation d'autres thiols acétyléniques du montage d'irradiation M_1 qui est plus commode à utiliser que le montage M_3 et qui, avec le pentyne-4 thiol-1, donne d'aussi bons rendements en hétérocycles sulfurés éthyléniques (50 % pour M_1, 55 % en moyenne pour M_3).

L'irradiation en présence de cétone donne un meilleur rendement en hétérocycles sulfurés éthyléniques seulement dans le cas de l'héxyne-4 thiol-1 (R=H, n=4)(essai n° 41, Tableau 31)

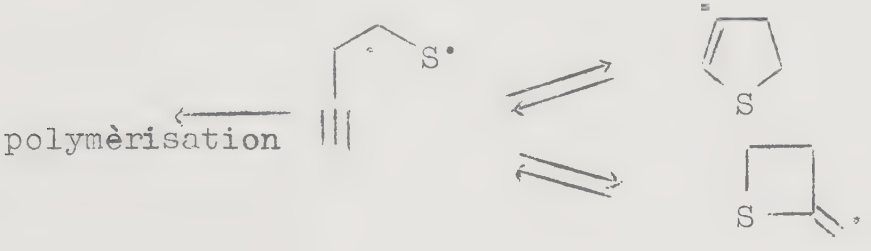
Pour n=2, quelque soit R, nous n'avons jamais observé de produit de cyclisation mais une forte proportion de polymérisation (tableau n° 37). Plusieurs arguments peuvent expliquer ce comportement :

- la longueur de l'enchaînement, trop courte et la linéarité imposée par le groupement acétylénique aux trois carbone de cet enchaînement sur les quatre, empêchent probablement un bon

recouvrement d'orbitales entre le radical thiyle et l'un ou l'autre des carbone de la triple liaison.

- l'enthalpie d'activation nécessaire pour former un cycle thiacyclopenténique ou un cycle à quatre chaînons méthylidénique est probablement élevée car la formation de ces cycles provoque des contraintes stériques importantes.

- si l'addition intramoléculaire du radical thiyle sur la triple liaison du butyne-3 thiol-1 est réversible, il est aussi possible que la forme "radical thiyle" soit la plus stable donc que le contrôle thermodynamique de la réaction favorise la forme ouverte :



III-4.1 Influence de n, R et X sur les rendements en hétérocycles sulfurés éthyléniques

Le tableau 37 regroupe les résultats d'hétérocyclisation radicalaire de tous nos thiols acétyléniques dans des conditions d'irradiation généralement identiques (montage M_1, irradiation plongeante avec une lampe TQ 81 à 36°C dans le n-Pentane). Dans ce tableau, après les durées d'irradiation exprimées en heure figurent les rendements en % (par rapport aux nombres de moles de thiol mises à irradier), des produits sulfurés récupérés (A + B + C), du thiol restant, de produits de cyclisation (cyclisation) et de l'ensemble des produits résultant de la "dimérisation" et de la polymérisation.

Des tableaux récapitulatifs plus détaillés de chacune des séries se trouvent au paragraphe III-2.4.

TABLEAU XXXVII

INFLUENCE DE n, R ET X SUR LES RENDEMENTS EN HETEROCYCLES SULFURES ETHYLENIQUES A PARTIR DES THIOLS $RC\equiv C(CH_2)_nSH$ ET $HC\equiv CCH_2XCH_2CH_2SH$. ($M_1$ - TQ 81 . 36°C)

essai	R=H n	durée d'irradiation en h	Rendement % A+B+C	Thiol restant %	Cyclisation %	Dimérisation + Polymérisation %
32	2	24	57	-	-	57
3	3	18	83	-	50	33
38	4	15	92	traces	40	52
48	5	25	75	traces	24	51
51(a)	6	31	(48)(c)	2	7	(39)(c)
52(b)	7	20	(86)(c)	?	(1)?	(85)(c)
	$R=CH_3$					
34	2	27	71	35	-	36
29	3	32	69	10	31	28
43	4	16	99	-	61	38
49	5	40	80	9	22	49
	$R=C_6H_5$					
35	2	24	80	18	-	62
30	3	40	95	16	70	9
44(d)	4	44	98	-	89	9
50	5	37	(70)(c)	35	-	(35)(c)
	X					
45	O	25	73	-	35	38
46	S	46	96	5	46	45
47	$N\text{-}nC_4H_9$	76	76	23	(13)?	40

(a) irradiation dans le n-Pentane dans M_2 à 36°C

(b) irradiation dans le cyclohexane dans M_6 avec la lampe TQ150

(c) polymères sur le réacteur et sur le manchon de la lampe non compris

(d) irradiation dans le benzène dans M_3 à 65°C

III-4.1.1 Cas où R=H, n = 3, 4, 5, 6, 7

Quelque soit n, le thiol mis à cycliser réagit presque totalement après environ vingt quatre heures d'irradiation.

De n=3 à n=7 le pourcentage de "dimérisation polymerisation" augmente alors que celui des produits de cyclisation diminue.

Lorsque n = 7, la mise en évidence spectrométrique d'hydrogène éthylénique dans les produits distillés (1%)(fraction A) pourrait indiquer une très faible proportion de cyclisation.

Le meilleur rendement en hétérocycle éthylénique est obtenu pour n=3.

L'allongement de l'enchaînement ($n > 3$) provoque une diminution du rendement en produits cycliques éthyléniques.

Deux arguments pourraient expliquer ces résultats :

- l'étape d'addition du radical sur la triple liaison deviendrait plus réversible lorsque $n > 3$. La forme ouverte, radical thiyle, serait donc favorisée dans le contrôle thermodynamique. Il est toutefois difficile de concevoir quels facteurs augmenteraient la réversibilité ?

- l'énergie libre d'activation de l'étape d'addition intramoléculaire du radical thiyle ($\Delta G_a^{\neq}$) augmenterait en même temps que n. Cette augmentation serait due, pour une grande part, à l'entropie d'activation. En effet, plus l'enchaînement s'allonge moins ses deux extrêmités ont de chance de se rencontrer.

III-4.1.2 Cas où R = CH_3, C_6H_5, n = 3, 4, 5

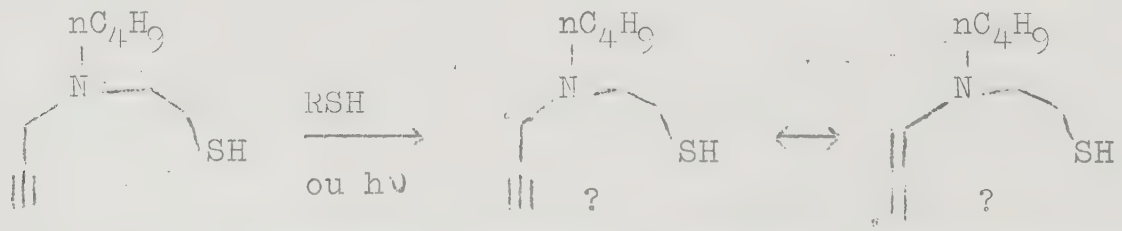
Le thiol mis a cycliser ne réagit pas totalement, sauf pour n=4, après plus de trente heures d'irradiation.

Le pourcentage de "dimérisation-polymérisation" augmente de n=3 à n=5 alors que celui en produit de cyclisa-

tion passe par un maximum pour n=4. La substitution de la triple liaison par un groupement phényle augmente considérablement le rendement en produit de cyclisation pour n=3 et 4. Ces résultats s'expliquent, comme pour les réactions d'addition intermoléculaire de thiol sur le phényl acétylène, en faisant intervenir une stabilisation du radical vinylique intermédiaire qui a la possibilité de se conjuguer avec le système π du groupement phényle. La sélectivité de l'orientation de l'addition du radical thiyle ne peut se justifier que par cet effet stabilisateur. Il est possible également que cet effet stabilisateur, dû à la conjugaison, diminue la réversibilité de l'étape d'addition et favorise ainsi l'obtention de produit de cyclisation.

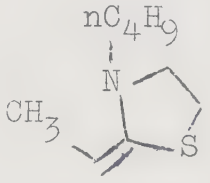
III-4.1.3 Cas où X = CH_2, O, S, N-nC_4H_9

La présence dans l'enchaînement pour n=4 des hétéroatomes de soufre et d'oxygène à la place du méthylène en position 4, ne change pas d'une manière significative le rendement en produit de cyclisation. Il n'en est pas de même avec le groupement hétéroatomique N-butyl amine (essai n° 47). D'une part ce thiol réagit beaucoup plus difficilement même après une durée d'irradiation cinq fois plus importante que pour l'hexyne-5 thiol-1, il reste 23 % de thiol qui n'ont pas réagi ; d'autre part on n'observe aucun produit de cyclisation qui résulterait de l'addition directe du radical thiyle sur la triple liaison. Il est possible que, comme en série éthylénique, la réaction commence par un arrachement d'hydrogène propargylique. L'évolution de ce radical propargylique-allénique est ensuite difficile à concevoir :

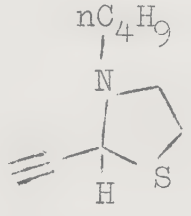


Si cette évolution pouvait conduire à une thiazolidine,

comme en série éthylénique[156-c], celle-ci aurait la structure suivante :



Nous ne l'avons pas mis en évidence dans les produits que nous avons distillés. Il s'est, peut être, formé 4 %[y] d'éthynyl-2 N-butyl thiazolidine ; mais l'identification de ce composé, qui ne repose que sur des spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire, n'est pas certaine.



Nous avons isolé, en outre, un ou des composés x (9 %) que nous n'avons pas pu identifiés (voir appendice n°16 spectres IR et RMN).

III-4.2 Influence de n, R et X sur la taille des hétérocycles sulfurés éthyléniques formés.

Les tailles des divers hétérocycles sulfurés éthyléniques que nous avons obtenus par cyclisation radicalaire de nos thiols acétyléniques apparaissent dans les tableaux 29 à 33.

III-4.2.1 Cas où R=H, n=4, 5, 6

La taille de l'hétérocycle obtenu en majorité résulte toujours de l'addition intramoléculaire du radical thiyle sur le carbone terminal de la triple liaison.

A 36°C, pour n=4 nous observons encore les deux hété-

rocycles à sept et six chaînons résultant des deux possibilités d'orientation de l'addition du radical thiyle sur la triple liaison (essai n° 38). Par contre pour n=5 et 6 les seuls hétérocycles éthyléniques que nous isolons, respectivement à huit et neuf chaînons résultent de l'addition intramoléculaire du radical thiyle sur le carbone terminal de la triple liaison.

Si le comportement de l'hexyne-5 thiol-1 (n=4) semble analogue à celui du pentyne-4 thiol-1 puisque l'on observe les deux possibilités d'hétérocyclisation, ceux de l'heptyne-6 thiol-1 (n=5) et de l'octyne-6 thiol-1 paraissent plus surprenants.

Dans l'état actuel de notre étude, l'explication que nous pouvons proposer à ces résultats est la suivante :

- la cyclisation, lorsque n=5, se fait avec un moins bon rendement (§ III-4.1.1), les produits de cyclisation, résultant de l'addition du radical thiyle sur le carbone de la triple liaison portant l'enchaînement, se formeront probablement en très faible quantité. Il est donc possible qu'une nouvelle addition du thiol de départ sur la double liaison de ces hétérocycles (formation de "dimères"ou diaddition) le fasse disparaître totalement.

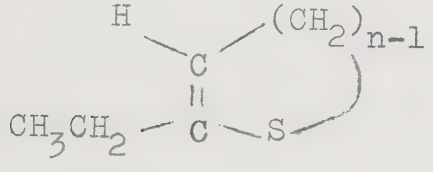
Cette explication nous semble la plus probable. De plus nous avons déjà vu que, dans le cas du pentyne-4 thiol-1 on observait, en plus de la réaction monomoléculaire d'hétérocyclisation, une réaction compétitive intermoléculaire d'addition d'une molécule de thiol sur la triple liaison d'une autre molécule (cette réaction conduit à des "dimères et à des "polymères"). Il est évident qu'au fur et à mesure que la longueur de l'enchaînement augmente, la réaction intramoléculaire est de plus en plus difficile et par la suite la réaction intermoléculaire devient de plus en plus facile. Il ne nous a malheureusement pas été possible de vérifier cette interprétation dans le cas où n=5 et 6 car les "dimères" isolés (fraction B) constituent des mélanges complexes (en particulier l'analyse élémentaire ne concorde pas rigoureusement avec la formule brute d'un "dimère").

En définitive, il ne nous semble pas opportun de proposer une explication à l'apparente sélectivité d'addition sur le carbone terminal acétylénique pour n=5 et 6.

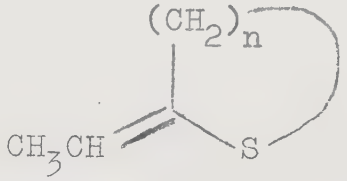
III-4.2.2 Cas où R=CH_3 ou C_6H_5 et n=3, 4, 5.

Lorsque R=CH_3, les produits de cyclisation résultent presqu'exclusivement de l'addition du radical thiyle sur le carbone acétylénique qui porte l'enchaînement ; c'est-à-dire qu'il se forme le cycle le plus petit.

D'après nos irradiations de méthylidène-2 thiacyclopentane on peut considérer semble-t-il, que les cycles :



résultent de la transposition de



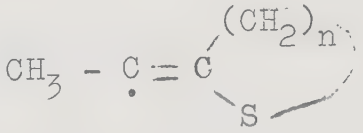
R = CH_3	n	nombre de chaînons possible	% d'hétérocyclisation
	3	5	87
		6	13
	4	6	95
		7	5
	5	7	100
		8	traces (?)

Lorsque R=C_6H_5 pour n = 3 et 4, l'hétérocyclisation se fait exclusivement à cinq et six chaînons respectivement à cause de l'effet stabilisateur du phényle sur les radicaux vinyliques intermédiaires.

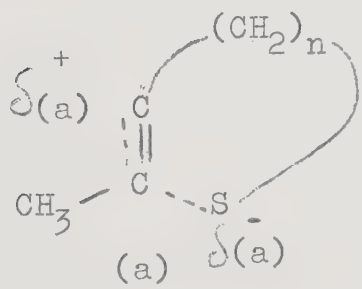
Dans le cas où R=CH_3, l'inversion de l'orientation

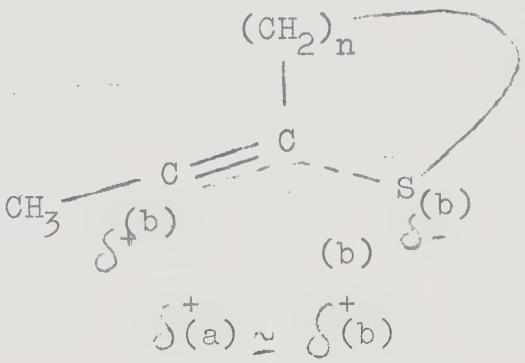
de l'addition du radical thiyle par rapport au cas où R=H, peut s'expliquer :

- par un effet stabilisateur du groupement méthyle sur les radicaux vinyliques :



- par l'annulation de la différence des effets de polarité entre les deux états de transition possibles (a) et (b)





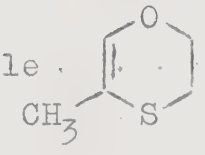
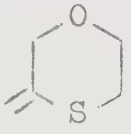
- par la présence d'un substituant (CH_3) sur la double liaison des hétérocycles éthyléniques formées qui la rend peut être moins réactive et évite par conséquent l'addition intermoléculaire d'une molécule de thiol qui conduirait à des "dimères".

L'orientation de la cyclisation serait déterminée essentiellement par une entropie d'activation **plus favorable** pour l'hétérocyclisation conduisant à l'hétérocycle le plus petit.

III-4.2.3 Cas où X = O et S

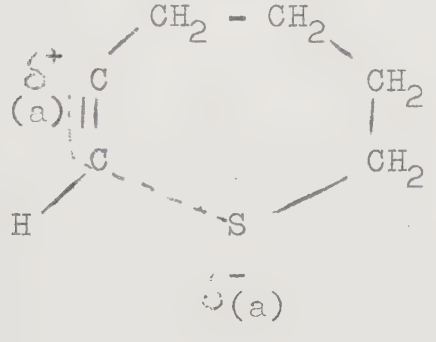
Si nous comparons la taille des hétérocycles éthyléniques obtenus dans le cas où X = CH_2 et X = O, S nous constaterons que la présence d'un hétéroatome d'oxygène dans l'enchaînement augmente la proportion de cycle à six chaînons.

Essai n°	X	à 6 chaînons	à 7 chaînons
38	CH_2	10	90
45	O	40*	60
46	S(note)	6	94

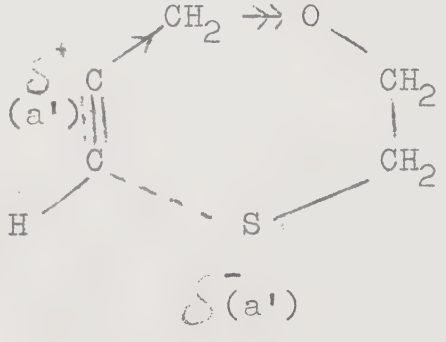
* L'hétérocycle  résulte probablement de la transposition de 

L'augmentation de la cyclisation à six chaînons lorsque X=O pourrait être due :

- à une géométrie qui favorise l'approche du carbone acétylénique portant l'enchaînement.
- à un état de transition à sept chaînons moins favorisé par effet de polarité du fait de la proximité de l'hétéroatome d'oxygène électron attracteur : $\delta^+_{(a)} > \delta^+_{(a')}$



(a)



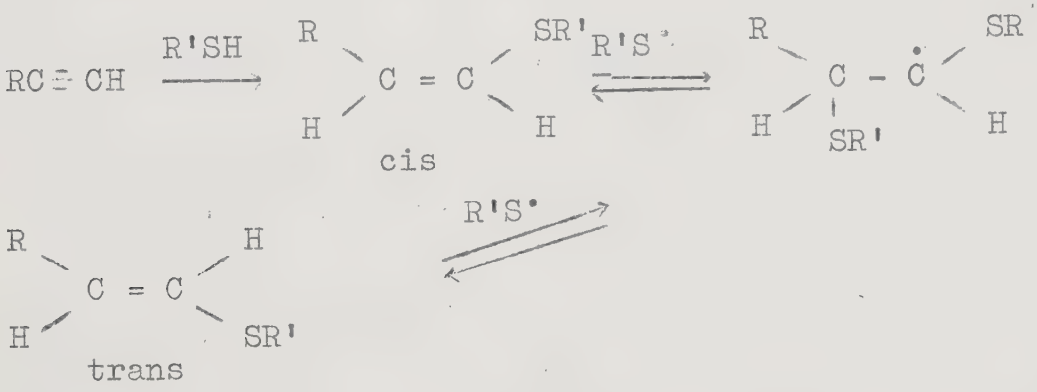
(a')

Note : voir remarque (c) tableau 32.

III-4.3 Stéréochimie de l'hétérocyclisation des thiols acétyléniques

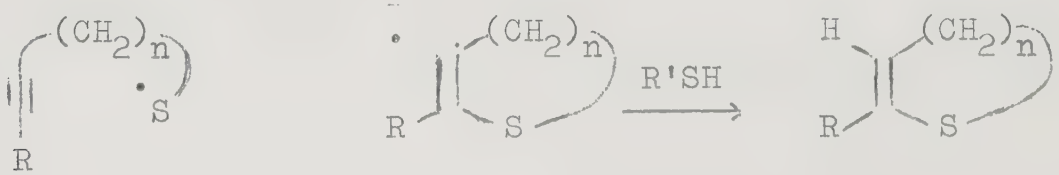
L'addition intermoléculaire d'un thiol sur un alcyne HC≡CR conduit le plus souvent à un mélange de cis et de trans oléfines; l'oléfine cis, résultant d'une trans addition, est généralement le produit majeur (§ I-4.3.7).

L'oléfine trans peut résulter del'isomérisation de l'oléfine cis consécutive à une addition réversible d'une seconde molécule de thiol, dans certaines conditions expérimentales.



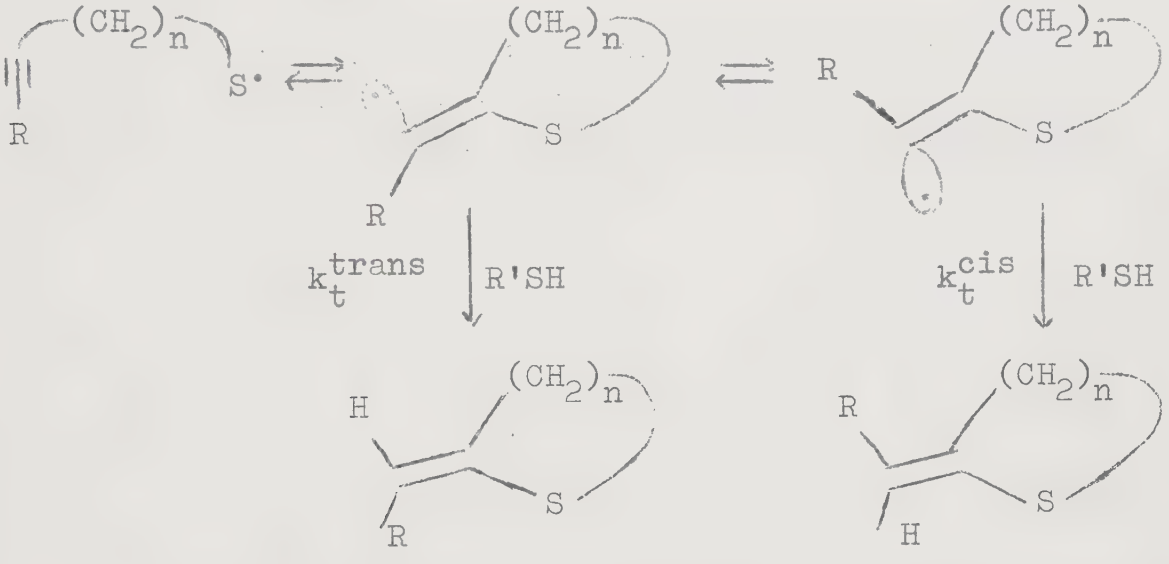
Dans le cas de l'hétérocyclisation de nos thiols acétyléniques, nous avons observé la formation de "dimères" qui, en partie, proviennent de l'addition d'une molécule de thiol de départ sur la double liaison de l'hétérocycle éthylénique formé. Cette "seconde" addition intermoléculaire étant vraisemblablement réversible, il y a donc possibilité d'isomérisation de la double liaison éthylénique dans certains hétérocycles. Cette isomérisation est aussi possible photochimiquement.

Lorsque l'addition intramoléculaire du radical thiyle se fait sur le carbone acétylénique terminal, la double liaison qui se forme dans l'hétérocycle a forcément une stéréochimie cis

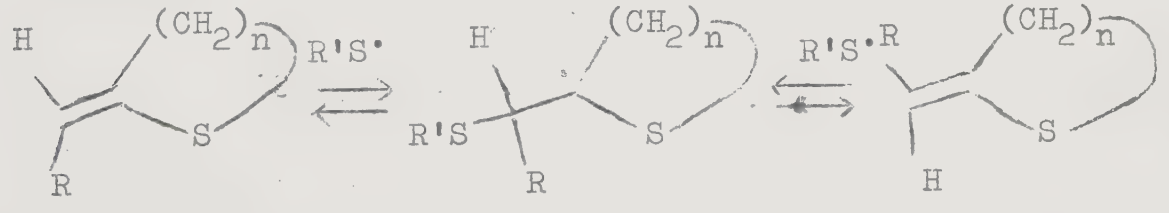


Il en résulte obligatoirement une addition trans et il n'y a pas, ensuite, possibilité d'isomérisation de cette double liaison intracyclique. Lorsque l'addition intramoléculaire du radical thiyle se fait sur le carbone acétylénique qui porte l'enchaînement, la double liaison qui se forme est exocyclique.

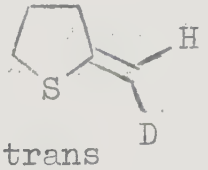
Le transfert d'hydrogène avec le radical vinylique peut donc s'effectuer en cis ou en trans par rapport à l'hétéroatome de soufre.



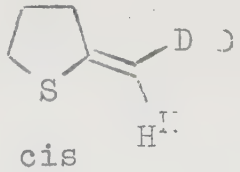
Une seconde addition réversible d'un radical thiyle peut provoquer une isomérisation de cette double liaison de même que l'absorption d'irradiation ultraviolette



Dans le cas du pentyne-4 thiol-1 partiellement deutéré (essais n° 19, 20, 21) nous avons toujours obtenu le même pourcentage d'oléfine cis et trans

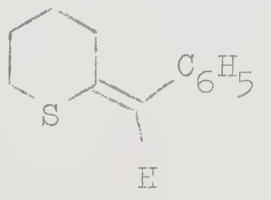


trans

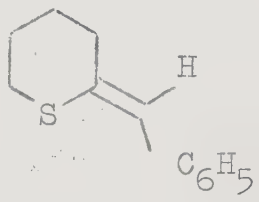


cis

C'est-à-dire que nous ne pouvons pas conclure sur la stéréochimie de cette addition intramoléculaire ; de même avec le phényl-6 hexyne-5 thiol-1 (essai n° 44) nous avons obtenu un mélange d'hétérocycles :

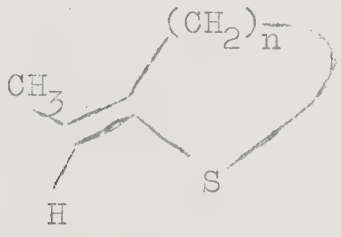


cis



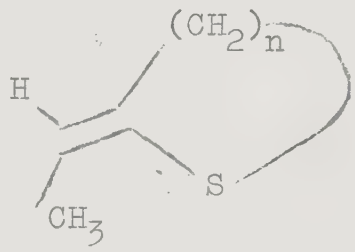
trans

Avec l'hexyne-4 thiol-1 et l'heptyne-5 thiol-1 (essais n° 29 et 43 respectivement) il est impossible d'affirmer avec certitude la stéréochimie de la double liaison des hétérocycles obtenus : n = 4,5



cis

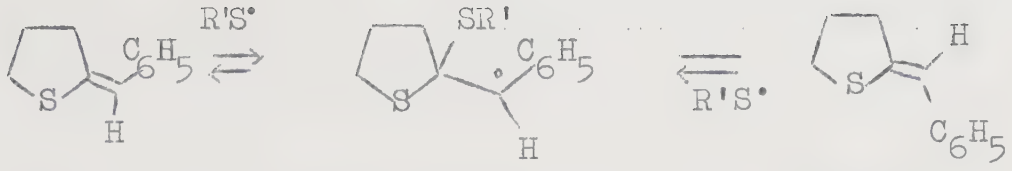
ou



trans

Il semblerait toutefois que les déplacements chimiques des hydrogènes éthyléniques correspondent à des stéréoisomères trans. C'est-à-dire que l'addition intramoléculaire du thiol aurait été trans et qu'il n'y aurait pas eu possibilité d'isomérisation de cette double liaison.

Avec le phényl-5 pentyne-4 thiol-1 (essai n° 30), d'après le résultat analogue obtenu par cyclisation nucléophile de ce thiol, il semble que nous ayons eu exclusivement une trans addition. Toutefois, une isomérisation photochimique ou par addition réversible d'une "seconde" molécule de thiol peut aussi avoir lieu à partir du composé cis. Cette isomérisation conduirait à la stéréoisomère trans qui est thermodynamiquement plus stable que l'isomère cis dans lequel les interactions entre le phényle et le méthylène en position 3 peuvent être rédhibitoires.



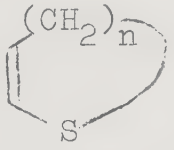
cis trans

Ces quelques résultats ne nous permettent pas de conclure que la stéréochimie de l'addition du thiol sur la triple liaison est exclusivement trans dans le cas où l'on obtient une double liaison exocyclique.

III-5 CARACTERISTIQUES SPECTROMETRIQUES DE CERTAINS CYCLES SULFURES ETHYLENIQUES OBTENUS.

Nous n'avons pas effectué une étude de systématique des propriétés spectrométriques detous les hétérocycles sulfurés éthyléniques que nous avons obtenus. Nous nous sommes seulement contentésde mettre en évidence certaines caractéristiques spectrométriques fondamentales.

La figure 8(fin §), représente un chromatogramme (en phase vapeur) d'un mélange constitué par des proportions identiques d'hétérocycles sulfurés éthyléniques :



avec n=2,3,4,5,6.

On constate que les aires de chacun des pics correspondent à ces proportions.

III-5.1 Analyses élémentaires, spectres IR, RMN et SM de CH, CP, MeCP.

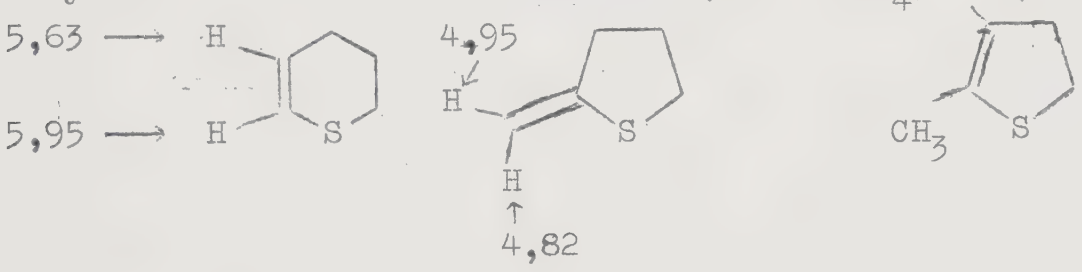
Les analyses élémentaires de chacun de ces hétérocycles ne sont pas rigoureusement en accord avec la formule brute C_5H_8S probablement parceque ces cycles se dégradent ou s'oxydent très facilement.

	C	H
Calculée	60,0	8,06
Trouvée		
CH	59,5	8,02
CP	59,9	8,06
MeCP	58,47	7,92

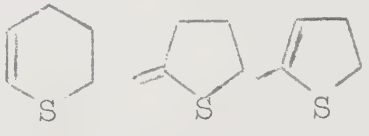
La comparaison des spectres IR et de RMN des cycles

CH, CP et MeCP (figure 9, fin §) nous a permis d'identifier chacun de ces hétérocycles dans les mélanges distillés "A" obtenus après irradiation du pentyne-4 thiol-1 et de calculer leurs pourcentages respectifs en accord avec la chromatographie en phase gazeuse.

Les déplacements chimiques (en ppm) des trois types d'hydrogène éthyléniques correspondant à chacun de ces hétérocycles sont nettement différents (A60 - CCl_4).



Il en est de même pour les bandes infrarouge caractéristiques des doubles liaisons et des hydrogènes éthyléniques.



C-H éthylénique	vibration d'élongation	3030	3080	3045
	vibration de déformation	680	840	760
C=C	vibration d'élongation	1610	1605	1630

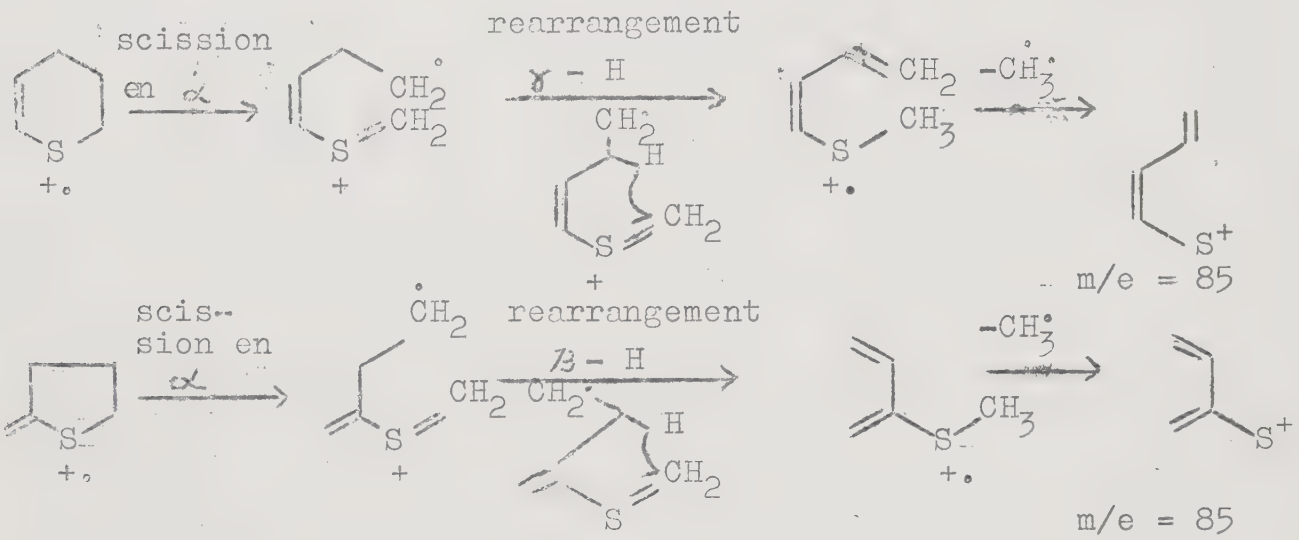
Les spectres de masse (70 e.V. sur AEI.MS.9 - introduction directe) de ces hétérocycles sulfurés présentent des analogies intéressantes (fig.12 fin §). Nous ne décrirons pas en détail les schémas de fragmentation de chacun de ces hétérocycles. Ces fragmentations sont en effet analogues à celle que l'on enregistre avec les cycles sulfurés saturés[220] et

(220-a) R. SMAKMAN et T. DE BOER - Adv. Mass.Spectrom.,1968, 357.

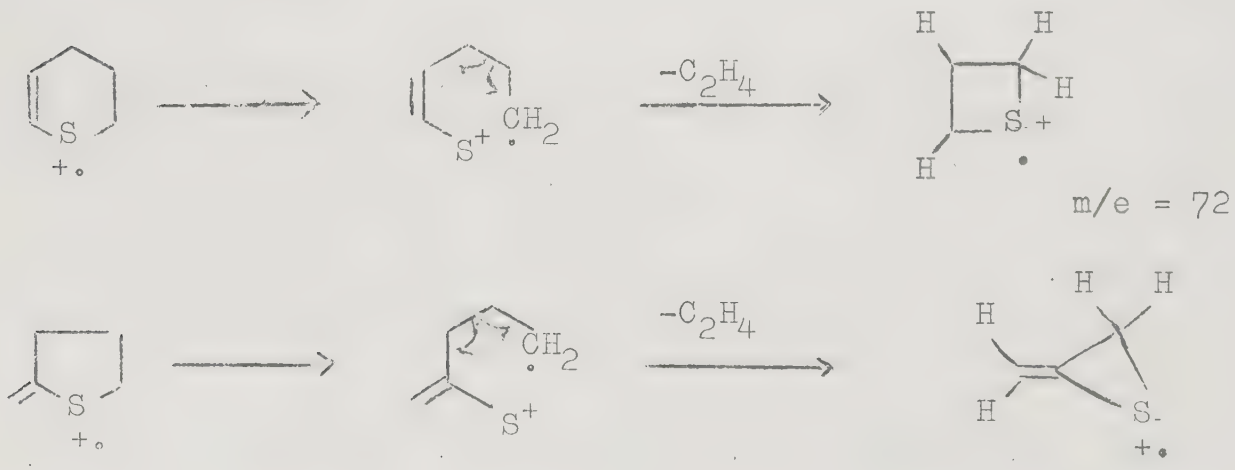
-b) H. BUDEIKIEWICZ, C. DJERASSI et D. WILLIAMS - Mass. Spectrometry of organic compounds, Holden Day, San Francisco, 1967, Chapitre 7, 276.

les thioéthers vinyliques[221]. Toutefois, la formation de certains fragments, en particulier m/e = 59, est difficilement interprétable dans le cadre de notre étude.

Avec les composés CH et CP_1 la perte d'un groupement méthyle (m/e = 85) correspondrait vraisemblablement aux processus de fragmentation suivants :

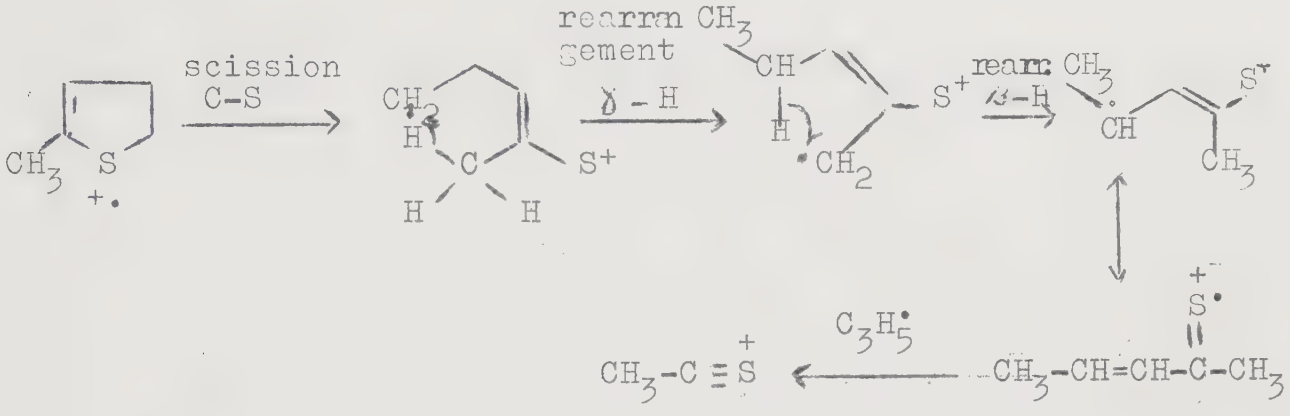


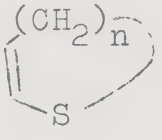
Les fragments (m/e=72) découleraient des processus de scission de la liaison C-S



(221) M. KATCH, D. JAEGER et C. DJERASSI - J. Am. Chem. Soc., 1972, 94, 3107.

Le fragment m/e = 45 ($HC\equiv\overset{+}{S}$) est observé avec les trois hétérocycles. La formation du fragment m/e = 59 avec le MeCP pourrait résulter du processus :



III-5.2 Spectres de RMN et SM de  (n=3,4,5,6)

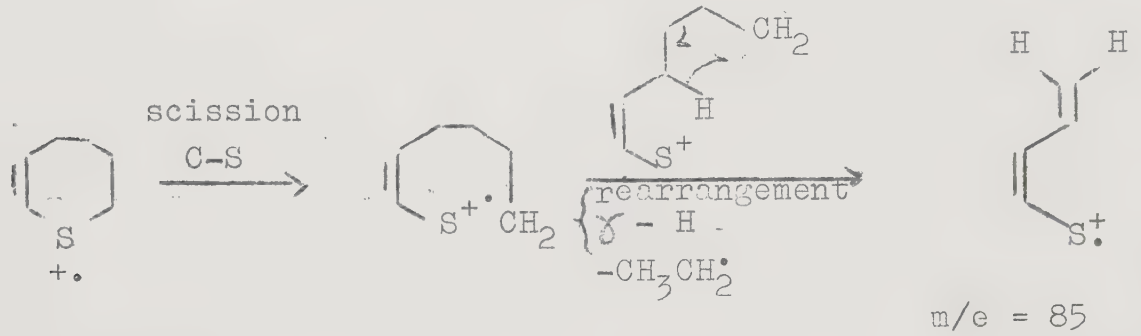
Les hydrogène éthyléniques de ces hétérocycles donnent des figures de couplage semblables (fig.10 Fin §). Nous avons analysé ces figures de couplage(note). Elles correspondent à la partie AB d'un spectre du type ABX_2. Les spectres simulés sont superposables aux spectres expérimentaux (fig.11 fin §) en particulier les intensités des pics calculés sont en bon accord avec les intensités expérimentales. D'après ces résultats il semblerait que les deux hydrogènes (X_2) portés par le carbone en α de la double liaison sont équivalents.

Les spectres de masse de ces hétérocycles deviennent de plus en plus complexe au fur et à mesure que n augmente.

Note : nous exprimons nos plus vifs remerciements à Mlle HUMM qui a effectué, avec beaucoup d'amabilité, ces calculs de simulation de spectre (programme LAOCOON-HOOKER).

Les principales fragmentations sont semblables à celles des hétérocycles homologues saturés[220].

On constate que la fragmentation conduisant au départ d'un méthyle devient moins importante lorsque n augmente. Pour n=4, le fragment (m/e=85) correspondant à la perte d'un éthyle est aussi intense que celui découlant de la perte d'un méthyle. Ce fragment (m/e=85) pourrait résulter du processus suivant :



Dans tous les spectres de ces hétérocycles, on observe la formation du fragment m/e=45 ($HC\equiv\overset{+}{S}$).

- o O o -

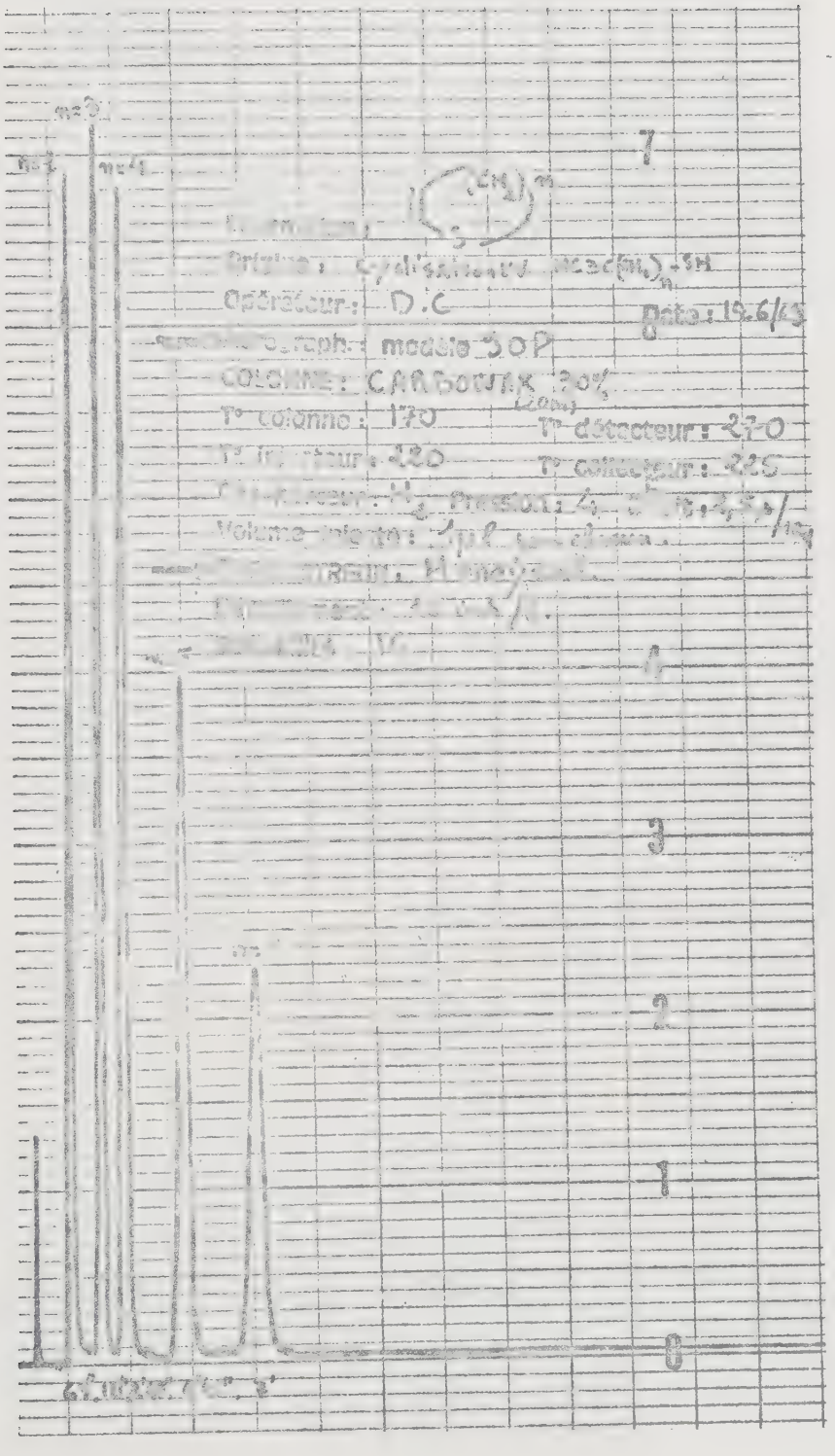

Opérateur : D.C
Date : 19/6/
modèle 30 P
COLONNE : CARBOWAX 20%
T° colonne : 170
T° détecteur : 220
T° injecteur : 220
T° enregistreur : 225
7
4
3
2
1
0

Figure : 8

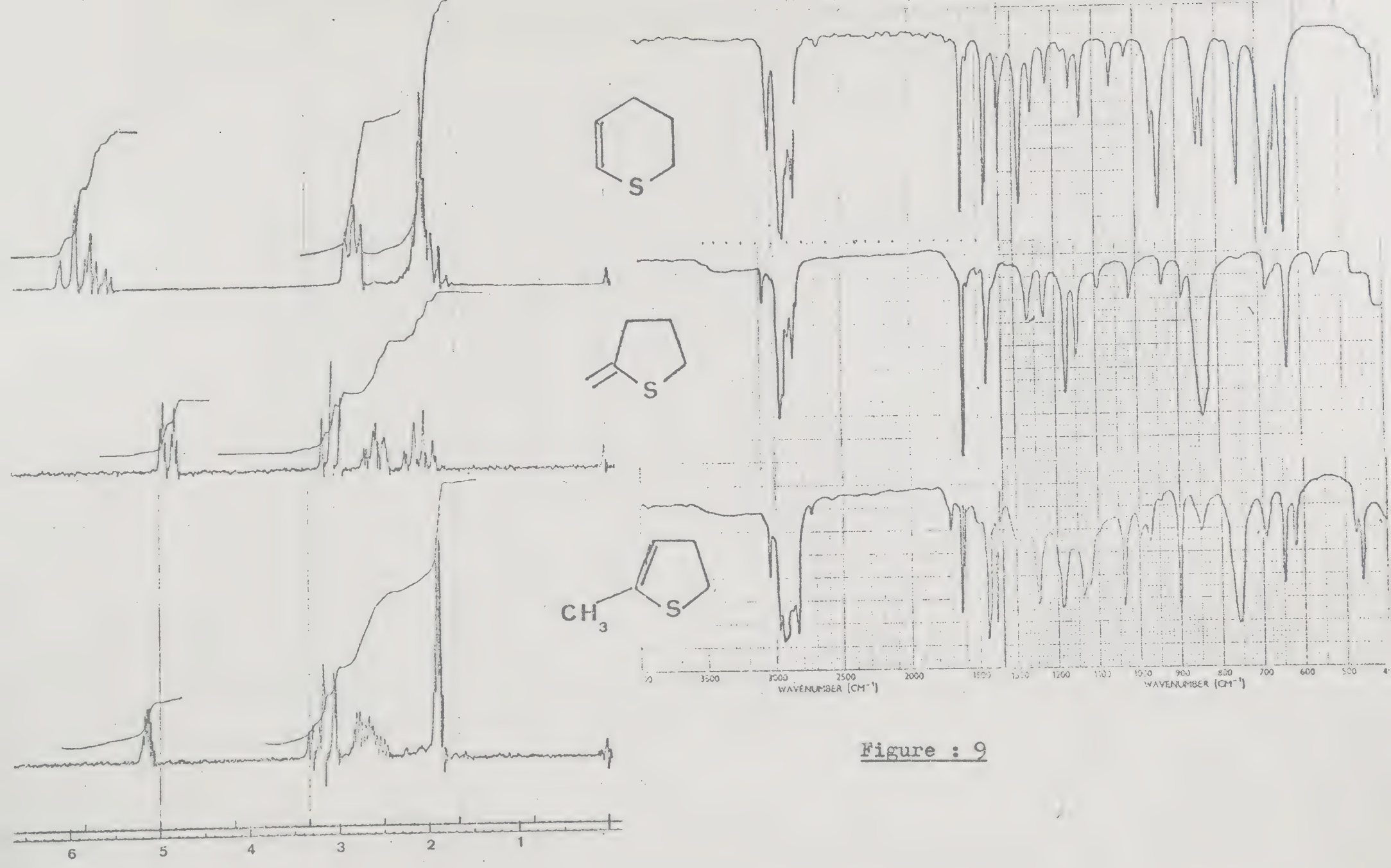
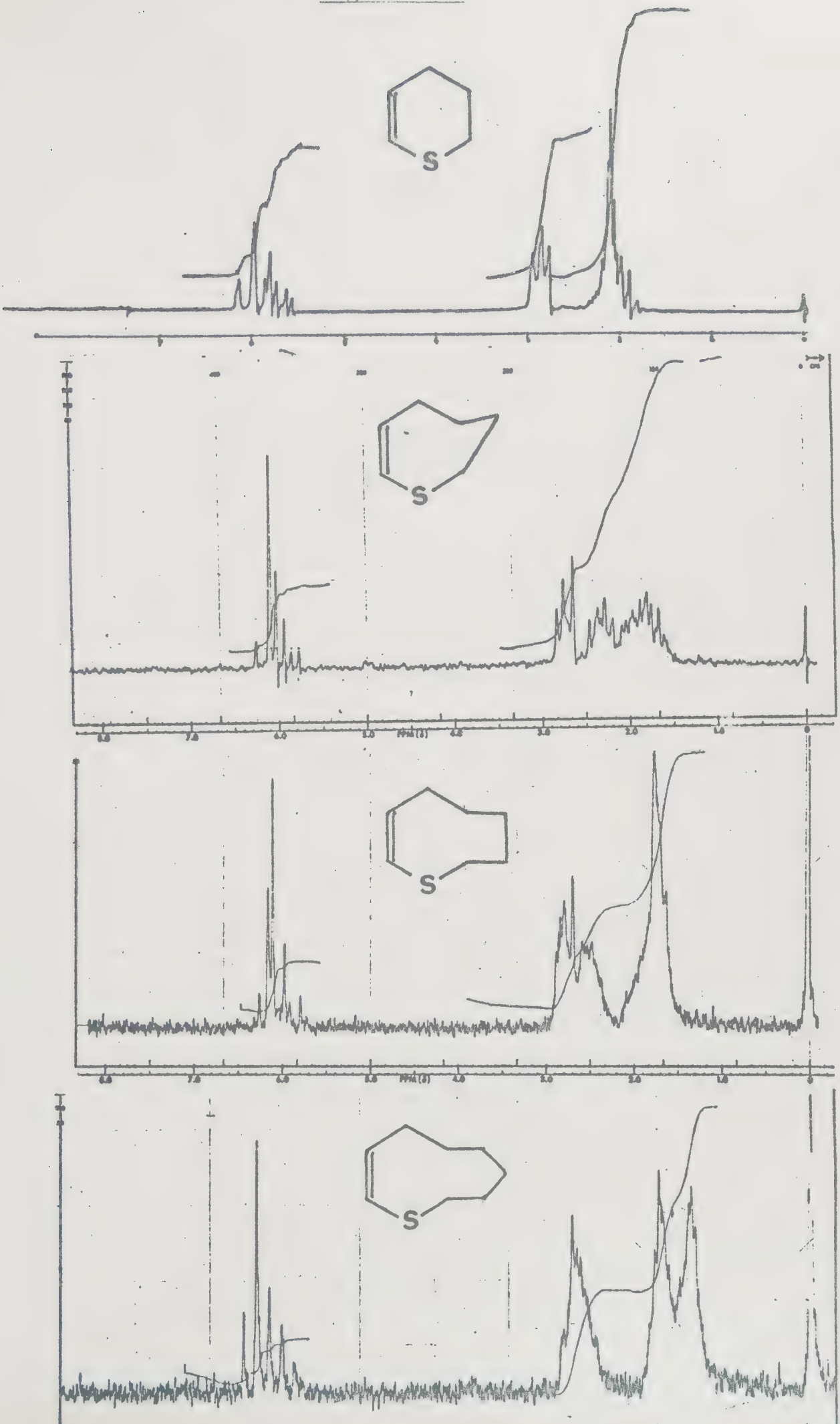
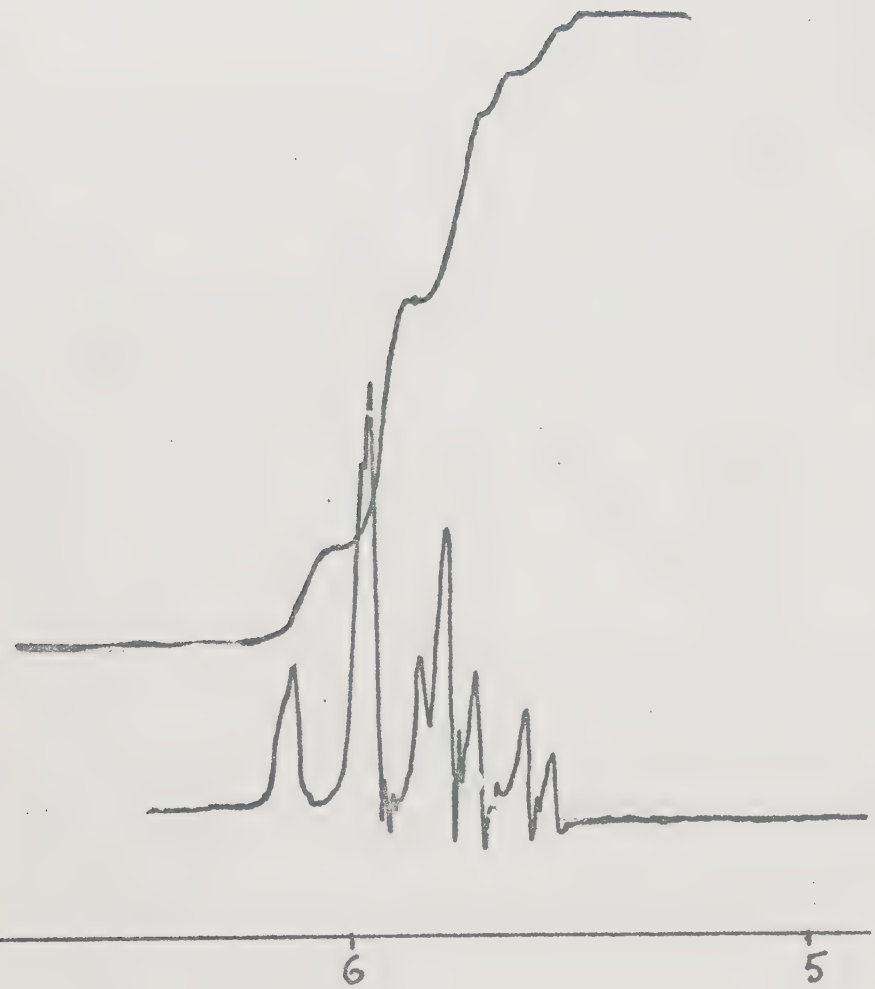
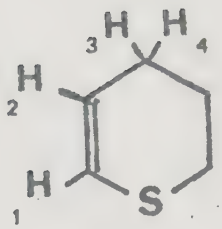


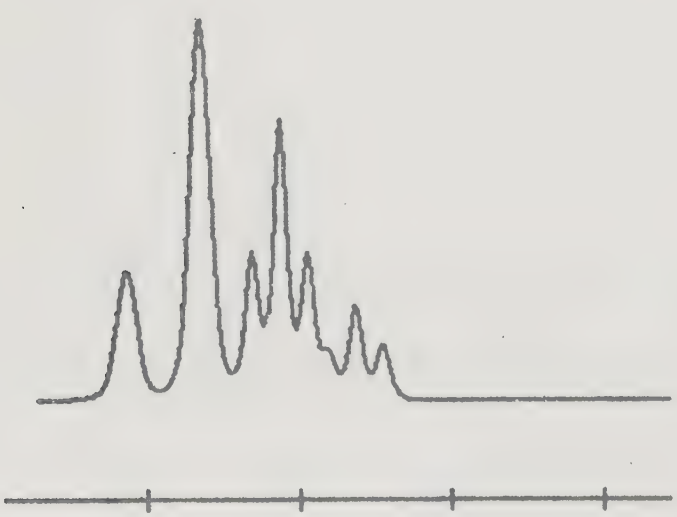
Figure : 9

Figure : 10



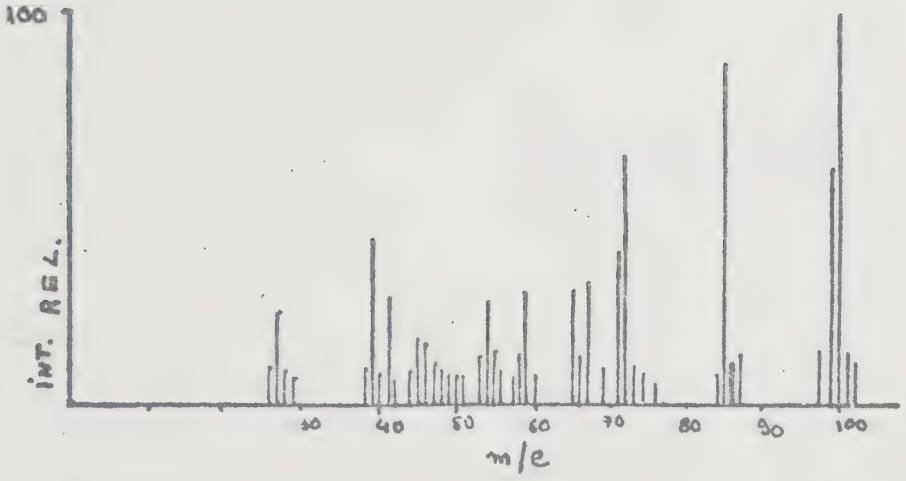


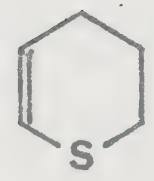


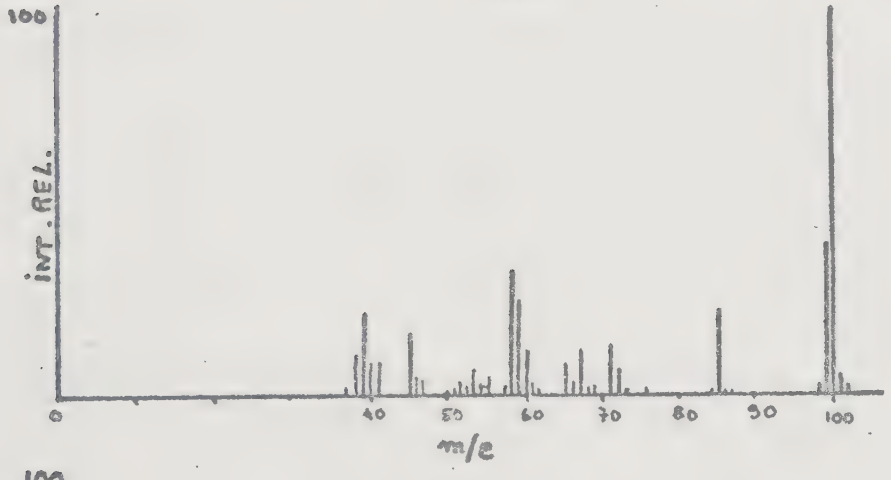


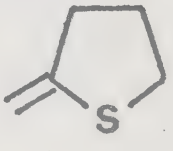
$\delta(1) =$ 355.800 Hz
$\delta(2) =$ 338.000 Hz
$\delta(3) =$ 126.000 Hz
$\delta(4) =$ 126.000 Hz
$J(1,2) =$ 10.000 Hz
$J(1,3) =$ 1.000 Hz
$J(1,4) =$ 1.000 Hz
$J(2,3) =$ 3.800 Hz
$J(2,4) =$ 3.800 Hz
$J(3,4) =$ 0.000 Hz

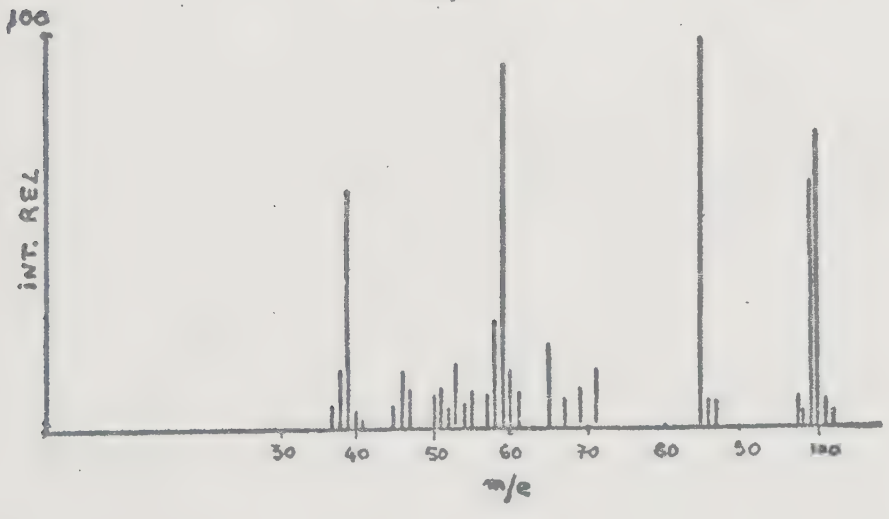
Figure : 11


100
INT. REL.
30
40
50
60
70
80
90
100
m/e


S


100
INT. REL.
0
40
50
60
70
80
90
100
m/e


S


100
INT. REL
30
40
50
60
70
80
90
100
m/e

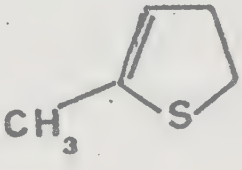

CH3
S

Figure : 12

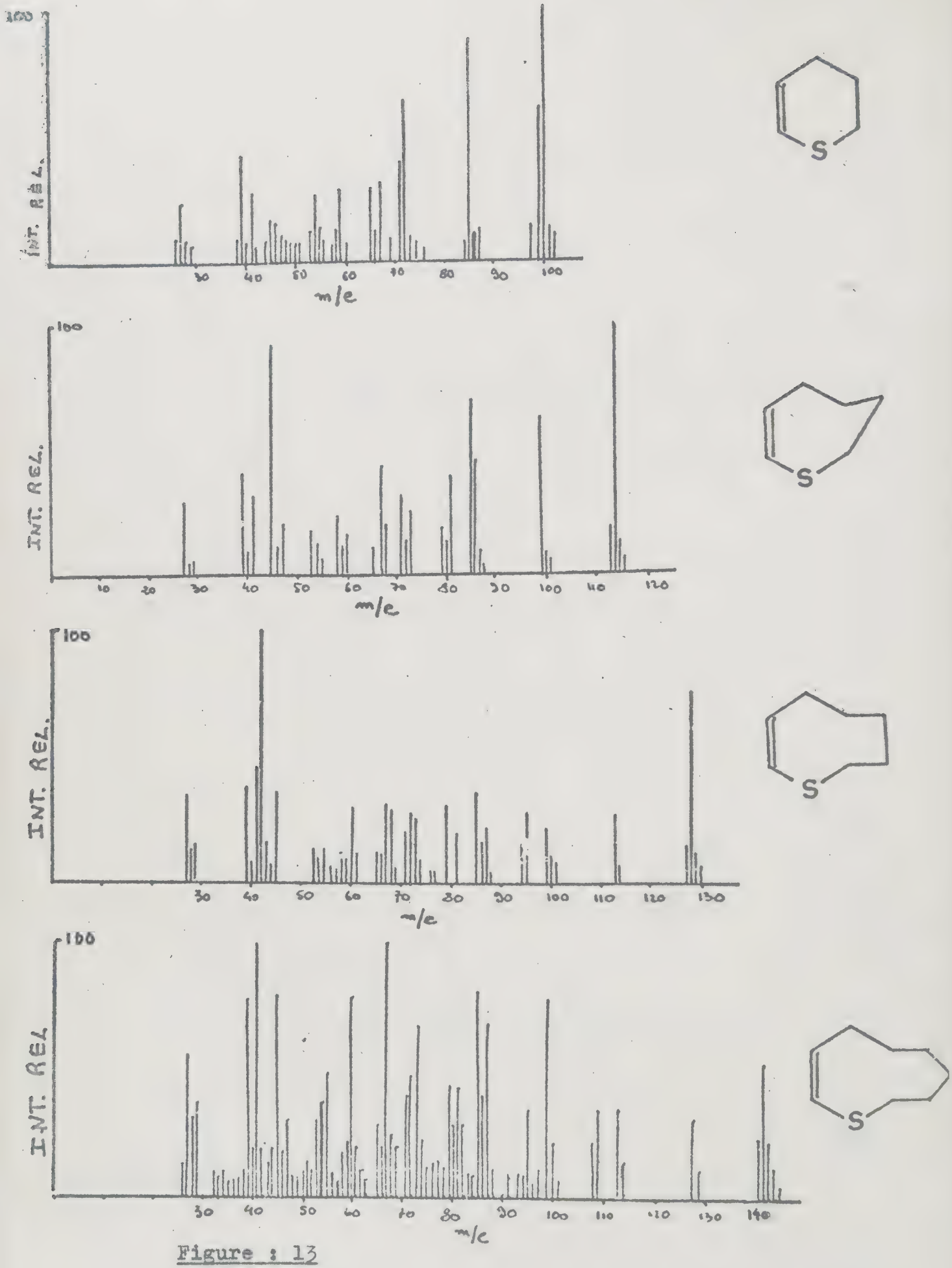

100
INT. REL.
30 40 50 60 70 80 90 100
m/e
S
100
INT. REL.
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120
m/e
S
100
INT. REL.
30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130
m/e
S
100
INT. REL
30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140
m/e
S

Figure : 13

CHAPITRE IV

ESSAIS DE CYCLISATION RADICALAIRE DE NITRITES ET DE N-CHLOROAMINES ACETYLENIQUES.

Nous avons essayé d'appliquer aux substrats acétyléniques les divers types d'hétérocylisation expérimentés sur les composés éthyléniques avec les radicaux alcoxy et aminés.

Lorsque nous avons entrepris ce travail aucune application de ce genre n'avait été tentée ou décrite. Cette situation s'expliquait essentiellement par le fait que les additions intermoléculaires de ces deux radicaux sur des acétyléniques avaient donné des résultats décevants du point de vue synthétique : le radical aminé ne conduit pas à des produits d'amination car l'énamine, formée par addition, s'hydrolyse ; l'addition du radical alcoxy n'a pu être décelée qu'avec des énynes.

Les seules données encourangeantes que nous détenions, émanaient des hétérocyclisations radicalaires en série éthyléniques. En effet, dans ce cas, les réactions d'addition intermoléculaire de radicaux alcoxy et aminés neutres ne sont pas observées, alors que leur addition peut se faire intramoléculairement avec les rendements très satisfaisants (§ I-5.4 et I-5.5).

C'est pourquoi nous avons utilisé les modes opératoires mis au point pour les hétérocyclisations en série éthylénique.

Les radicaux alcoxyprimaires ont été produits par photolyse de nitrites, les radicaux aminés secondaires par homolyse de la liaison N-Cl de N-chloroamines en présence de sels métalliques ou par irradiation ultraviolette.

Des essais de cyclisation d'hypochlorite, selon la technique employée par COZZONE[162-a], n'ont pas donné de résultats concluants : à partir de l'hypochlorite de pentyne-4 ol-1, qui est supposé s'être formé par action de l'hypochlorite de sodium sur le pentyne-4 ol-1 à -15°C, nous avons récupéré 25 à 30 % de l'alcool acétylénique de départ et plusieurs autres composés en trop petites quantités pour pouvoir être isolés et identifiés avec certitude.

IV-1. CYCLISATION RADICALAIRE DE NITRITES ACETYLENIQUES

L'addition intermoléculaire de radicaux alcoxy sur des triples liaisons n'a pu être observée que dans le cas des énynes. Avec des acétyléniques possédant des hydrogènes propargyliques les produits obtenus proviennent exclusivement de l'arrachement de ces hydrogène . Il est curieux de noter après ces deux constatations, que le radical tertiobutoxy ne s'additionne pas sur le phénylacétylène.

RIEKE et COOKE[168] ont récemment publié que le radical alcoxy ne s'additionnait pas intramoléculairement sur une triple liaison avec comme seul exemple la photolyse du nitrite de pentyne-4 ol-1. L'étude d'une série de nitrites γ acétyléniques nous permet d'affirmer que cette addition intramoléculaire se fait. Certains de nos résultats permettent peut être d'expliquer l'insuccès de leur tentative.

Nous avons aussi photolysé une série de nitrites δ acétyléniques. Il était en effet intéressant de comparer leur comportement avec celui des nitrites δ éthyléniques homologues. Nous avons vu que ces nitrites (§ I-5.4) ne conduisent pas à des réactions d'addition intramoléculaire alors que les nitrites γ éthyléniques se cyclisent.

Ces résultats expérimentaux posent un intéressant problème d'interprétation qui n'est pas encore résolu. De plus, dans les substrats δ acétyléniques, les hydrogènes propargyliques, plus réactifs que les allyliques, sont en position favorable pour susciter une réaction de BARTON.

IV-1.1. Conditions expérimentales

Le choix des conditions expérimentales, en particulier celui du solvant, a été guidé comme pour les travaux de M.P. BERTRAND par les études de KABASAKALIAN[222] sur la réaction de BARTON en série aliphatique.

Les deux meilleurs solvants pour cette réaction intramoléculaire d'arrachement d'hydrogène semblent être le ben-

zène et le n-heptane. Nous avons retenu le benzène parce qu'il est réputé moins bon donneur d'hydrogène.

En ce qui concerne la température et la concentration nous avons reproduit les mêmes conditions opératoires que M.P. BERTRAND et RIEKE[162-a] [167] : 10 à 20°C avec 0,05 à 0,1 mole de nitrite par litre.

Nous avons irradié avec une lampe plongeante à haute pression de mercure Hanaw TQ 81 munie d'un filtre Pyrex. Cette source lumineuse émet la plus grande partie de son énergie dans la deuxième zone d'absorption des nitrites entre 3100 et 4000 Å (voir appendice n°23 : spectre U.V. du nitrite de pentyne-4 ol-1). Les nitrites acétyléniques, comme les nitrites aliphatiques saturés, absorbent la lumière dans deux zones de radiations électromagnétiques. Ces absorptions se traduisent par :

- une bande très large et intense sans structure fine avec un maximum aux environs de 2200 Å et un coefficient d'extinction moléculaire de l'ordre de 1000 à 1500.
- un système formé de plusieurs bandes de moindre intensité s'étendant entre 3100 et 4000 Å dont les coefficients d'extinction moléculaire varient de 20 à 80.

CALVERT et PITTS[223], attribuent la première de ces absorptions à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$, alors que des transitions du type $n \rightarrow \pi^*$ seraient impliquées dans la deuxième, les doublets libres de l'azote ou de l'oxygène pouvant fournir ces électrons n.

Par analogie avec le mécanisme proposé pour le processus photochimiques des cétones, NUSSBAUM[224] suggère que la photolyse de la liaison -O-NO s'effectue de la façon suivante : dans l'étape initiale d'absorption, un électron d'un doublet libre de l'oxygène terminal passe sur l'orbitale π^* antiliante ; à partir de cet état excité, il se formerait

(222) P. KABASAKALIAN et E. TOWNLEY - J. Am. Chem. Soc., 1962, 84, 2711.

le radical et du monoxyde d'azote :

La lampe Hanau TQ 81 a été munie d'un filtre Pyrex pour éliminer les radiations inférieures à 2900 Å. BARTON et ses collaborateurs[225] ont, en effet, signalé que lorsqu'ils utilisaient toute la lumière émise par un brûleur à haute pression de mercure, ils obtenaient des mélanges complexes provenant sans doute de réactions compétitives de décomposition de leurs nitrites. De même dans le cas des nitrites éthyléniques, en l'absence de filtre Pyrex, on obtient une forte proportion de polymères [102-a].

Ce comportement résulterait du fait que certains radicaux alcoxy formés, lorsqu'on irradie à 2540Å, sont dans un état vibrationnel excité ; par ailleurs, la réaction de décomposition est alors légèrement plus importante[226]

Pour suivre la disparition des nitrites au cours de l'irradiation nous avons utilisé deux méthodes. La première, procédé d'identification qualitatif des nitrites est un test coloré basé sur la propriété qu'ont les nitrites d'oxyder la diphényl benzidine, dissoute dans l'acide sulfurique concentré, en composés quinoniques intensément bleu[227]. L'agent oxydant est l'acide nitreux libéré par saponification de l'ester. Ce test coloré est très sensible : même après des temps d'irradiation relativement longs nous avons toujours décelé du nitrite n'ayant pas réagi.

(223) J. CALVERT et J. PITTS , "Photochemistry", J. Wiley, Inc, N.Y., 1966, 450.

(224) A. NUSSBAUM, R. WAYNE, E. YUAN, O. ZAGNEETHO et E. OLIVETO - J. Am. Chem. Soc., 1965, 87, 2451.

(225) M. AKHTAR, "Advances in photochemistry" ed. W. Noyes, G. Hammond et J. PITTS, Interscience, N.Y., 1964, Vol. 2, 263.

(226) G. McMILLAN, J. CALVERT et S. THOMAS - J. Phys. Chem. 1964, 68, 116

(227) F. FEIGL, "Spot test in organic analysis", 6ème ed, Elsevier Publishing Amsterdam, 1960,162.

La seconde technique consiste à suivre l'évolution des bandes d'absorption ultraviolette caractéristiques des nitrites s'étendant de 3100 à 4000 Å , directement à partir d'échantillon prélevé à la solution irradiée. Les coefficients d'extinction moléculaire de ces bandes d'absorption sont très faibles, ils sont compris entre 20 et 80. Lorsque l'échantillon n'absorbe plus dans cette zone, c'est-à-dire que ces bandes caractéristiques n'apparaissent plus, la concentration en nitrite restant est inférieure à 10^{-2}-10^{-3} mole/l. Puisque les concentrations initiales de nitrite, avant l'irradiation, sont de l'ordre de 10^{-1} à 5.10^{-2} mole/l, il en a disparu approximativement 80 %. Nous avons arrêté les irradiations à ce moment là.

Le montage expérimental est semblable à celui employé par M.P. BERTRAND : la lampe TQ 81 plongéedans la solution à irradier contenue dans un réacteur d'un litre. Ce mélange réactionnel est agité soit à l'aide d'un barreau aimanté, soit par une agitation mécanique ; il est maintenu entre 10 et 20°C par immersion du réacteur dans un bain d'alcool thermorégulé ou dans un mélange glace sel. Avant de commencer à irradier la solution est désoxygénée par bullage d'azote ; réglé plus lentement,il est maintenu pendant toute la durée de l'irradiation.

Ces conditions expérimentales ne permettent pas de faire une addition à haute dilution. Nous nous sommes contenté d'additionner lentement à [illegible] 0 ml de benzène le nitrite acétylénique (0,1 à 0,05 mole) dissout dans 100 ml de benzène.

A la fin de l'irradiation, qui dure en moyenne une vingtaine d'heures, le benzène est évaporé lentement sous vide à une température inférieure à 50°C. Le résidu est ensuite distillé sur Vigreux. Les fractions receuillies sont analysées en chromatographie en phase vapeur généralement sur Carbowax 20 M. Leurs composants isolables convenablement en chromatographie en phase vapeur préparative sont identifiés par analyse spectrale ou par comparaison avec des échantillons authentiques.

IV-1.2. Photolyse de nitrites γ acétyléniques

Trois nitrites de ce type, dont la triple liaison est diversement substituée, ont été irradiés :

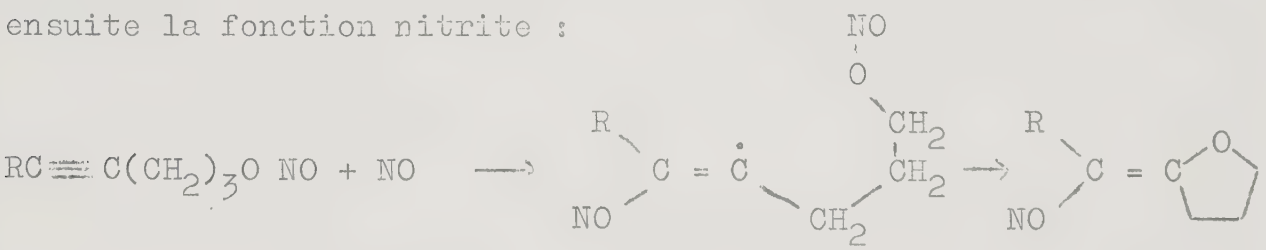
$$HC\equiv C(CH_2)_3\ O\ NO$$
$$CH_3C\equiv C(CH_2)_3\ O\ NO$$
$$C_6H_5C\equiv C(CH_2)_3\ O\ NO$$

Tous trois conduisent, quoiqu'avec un rendement très faible (1 à 6 %), au même composé cyclique : la γ butyrolactone, identifiée par comparaison avec un échantillon authentique.

Nous avons attribué la formation de cette lactone à la transposition d'un composé nitroso vinylique intermédiaire. Cet intermédiaire proviendrait du piégeage par le monoxyde d'azote du radical vinylique formé à la suite de l'addition intramoléculaire sur la triple liaison du radical alcoxy.(note)

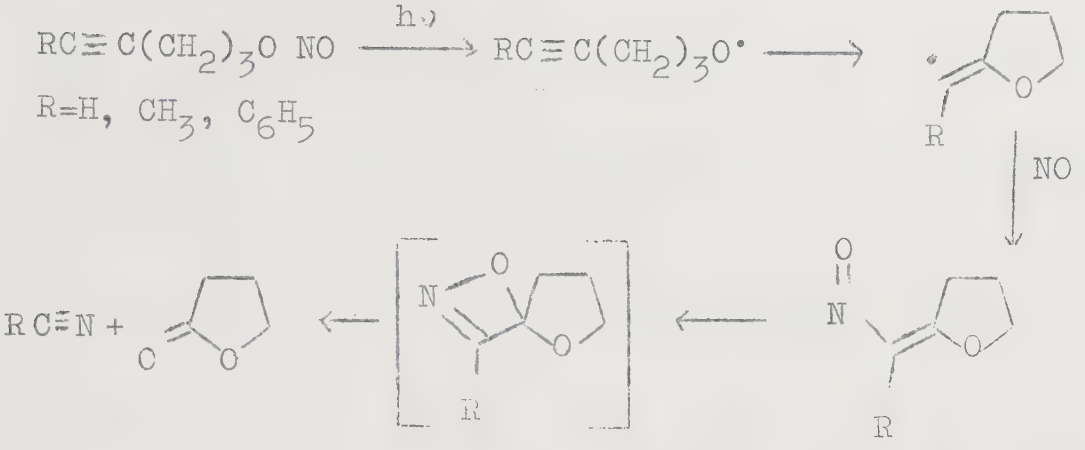
Un processus analogue de décomposition de composés nitroso vinyliques a été décrit par SHERWOOD et GUNNING(115) lors de l'addition de divers radicaux sur des alcynes en présence de monoxyde d'azote (voir § I-4.4.3).

Note : On pourrait supposer que ce composé nitroso vinylique résulte de l'addition intermoléculaire du monoxyde d'azote sur la triple liaison, le radical vinylique formé substituant ensuite la fonction nitrite :



+ NO

De nombreux arguments vont à l'encontre d'un tel mécanisme. Il semble d'après les travaux de READ(116) que le monoxyde d'azote ne puisse pas s'additionner sur une triple liaison isolée. Dans le cas où R=C_6H_5 il serait surprenant que cette addition se fasse sur le carbone de la triple liaison portant le groupement phényle. De plus aucun indice ne permet de supposer un processus semblables avec les nitrites γ éthyléniques, notamment après les études en R.P.E. de leur cyclisation.



Le composé nitroso vinylique se décompose donc en γ butyrolactone et en un nitrile RC≡N.

Lorsque R = C_6H_5 nous avons effectivement observé la formation de benzonitrile, résultat qui confirme la validité du schéma de cyclisation que nous proposons.

Pour R = CH_3 l'acétonitrile susceptible de se former en très faible quantité, a un point d'ébullition trop voisin du benzène pour pouvoir être isolé.

La photolyse de ces nitrites acétyléniques régénère, comme dans le cas des éthyléniques, des proportions variables d'alcool correspondant :

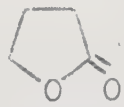
pour R = H	30 à 40 % de pentyne-4 ol-1
pour R = CH_3	45 à 50 % d'hexyne-4 ol-1
pour R = C_6H_5	50 à 55 % de phényl-5 pentyne-4 ol-1

Il se forme en outre une certaine quantité de polymères indistillables, à l'aspect résineux (20 à 25 %). Ces rendements sont calculés à partir de la quantité de nitrite mis à cycliser. Le tableau n° 38 présente une récapitulation de ces résultats.

Lorsque nous avons effectué la photolyse du nitrite de pentyne-4 ol-1 soit avec un bullage d'azote trop rapide, (essai n° 102), soit à 30°C, soit avec une lampe Hanau TQ 150 dont la puissance est environ le double de la TQ 81 (essai n° 101), nous avons constaté une diminution sensible du rendement en γ butyrolactone ; par contre il se forme plus de pentyne-4 ol. Ce résultat peut être interprété par une plus

TABLEAU XXXVIII

RESUME DES PHOTOLYSES DES NITRITES γ ACETYLENIQUES

Nitrite de départ $RC{\equiv}C(CH_2)_3ONO$		Rendements des produits obtenus*			
R	n° essai	alcool $RC{\equiv}C(CH_2)_3OH$		produits non identifiés	polymères
H	100	30**	2***	10	24
CH_3	104	47	6	-	21
C_6H_5	105	57	1 (+1% de C_6H_5CN)	-	20

* Ces rendements sont calculés à partir de la quantité de nitrite mis à irradier.

** Il reste des traces du nitrite de départ et on a pu mettre en évidence des traces de pentyne-4 ol.

*** Dans cette fraction de distillation, on note la présence de quatre autres produits représentant au total moins de 10 % en poids, composés que nous n'avons pas pu identifier. On enregistre en effet en CPV des proportions variables de ces constituants suivant les conditions expérimentales et en particulier suivant la nature du gaz vecteur : hydrogène ou hélium. Cette observation est le signe d'une décomposition au cours de la chromatographie.

grande concentration en radicaux alcoxy formés, en raison d'une élévation de température ou d'une irradiation plus puissante, ce qui favoriserait la dismutation. La rapidité du bullage d'azote entraîne une élimination plus ou moins importante à partir du mélange réactionnel du monoxyde d'azote formé dans l'étape d'initiation. Elle influence ainsi la réaction de piégeage du radical vinyle dont découle le produit de cyclisation. Toutefois, si on remplace le bullage d'azote par du monoxyde d'azote (essai n° 103), le rendement en γ butyrolactone n'est pas amélioré. Ce dernier résultat pourrait être dû à l'accroissement des réactions compétitives entre le monoxyde d'azote et l'alcyne[116].

Une étude en résonance paramagnétique électronique[*] a permis de détecter des radicaux nitroxydes. Toutefois les spectrogrammes obtenus sont complexes et évoluent au cours de l'irradiation et après celle-ci. Il n'est donc pas encore possible de confirmer avec cette technique le schéma de cyclisation proposé comme cela a été fait pour la photolyse des nitrites d'alcène-4 ol-1[228]

Ces photolyses de nitrites γ acétyléniques montrent qu'un radical alcoxy primaire est capable de s'additionner intramoléculairement sur une triple liaison acétylénique. C'est la première fois qu'une telle addition est observée sur des triples liaisons non conjuguées ; il semble que ce comportement soit justifié par son caractère intramoléculaire.

Les faibles rendements en produit de cyclisation et l'étude préliminaire de R.P.E. laissent penser que cette hétérocyclisation est plus difficile et plus complexe qu'en série éthylénique. Cette conclusion est en accord avec les résultats de POUTSMA et IBARBIA[105] qui estiment à 0,8 kcal/mole la différence des énergies libres d'activation entre l'addition d'un radical alcoxy sur une triple liaison et celle sur une double liaison. Il semble toutefois que

(*) Nous remercions Monsieur E. FLESIA pour sa précieuse collaboration.

(228) P. TORDO, M.P. BERTRAND et J-M SURZUR -Tet. Lett., 1970, 3399.

cette différence d'énergie d'activation soit bien faible pour expliquer la différence sensible de comportement des nitrites éthyléniques et acétyléniques.

En raison de la faible quantité de γ butyrolactone et des produits non identifiés, il serait hatif de conclure que la cyclisation du nitrite de pentyne-4 ol-1 conduit uniquement au composé cyclique à cinq chaînons. Par contre pour R = CH_3 et R = C_6H_5, il semble que la cyclisation à cinq chaînons soit sélective.

La stabilité et la réactivité photochimique des nitroso vinyliques obtenus intermédiairement seraient intéressantes à étudier mais une telle étude dépasserait le cadre de ce travail. Il faut noter en outre que les produits de cyclisation possédant des groupements chromophores (C = O, N = O, C ≡ N) sont susceptibles, de réagir photochimiquement. La γ butyrolactone, en particulier, donne des signes de décomposition sous l'effet d'irradiation très intense (229).

L'emploi d'une lampe à haute pression de mercure beaucoup plus puissante (450 W) peut expliquer la tentative infructueuse de RIEKE et COOKE avec le nitrite de pentyne-4 ol-1. Cette source d'irradiation est deux fois et demie plus puissante que la lampe TQ 150 avec laquelle nous avons constaté une diminution sensible du rendement en γ butyrolactone. Il semblerait qu'une irradiation intense engendre simultanément une quantité trop importante de radicaux alcoxy. Les réactions bimoléculaires, en particulier la dismutation, seraient alors favorisées. En outre, les décompositions photochimiques des composés obtenus qui possèdent des chromophores, sont d'autant plus probables. Il est regrétable, par ailleurs, que ces auteurs n'aient pas mentionné la température à laquelle ils opéraient.

(229) J. PITTS, Jr. SIMENAITIS et J. VERMON - Tet. Lett., 1965, 3209.

IV-1.3. Photolyse de nitrites ω acétyléniques

La série suivante de nitrites de ce type a été photolysée :

$$HC \equiv C(CH_2)_4O\ NO$$
$$C_6H_5C \equiv C(CH_2)_4O\ NO$$
$$HC \equiv C\ CH_2\ O\ CH_2\ CH_2\ O\ NO$$
$$HC \equiv C\ CH_2\ S\ CH_2\ CH_2\ O\ NO$$

Aucun produit d'hétérocyclisation qui résulterait de l'addition intramoléculaire du radical alcoxy sur la triple liaison n'a pu être isolé et identifié. En particulier, nous n'avons jamais pu mettre en évidence avec certitude la formation de lactone qui découlerait comme pour les nitrites γ acétyléniques, du réarrangement du nitroso vinylique cyclique.

Les quantités d'alcool de départ régénéré sont variables, respectivement :

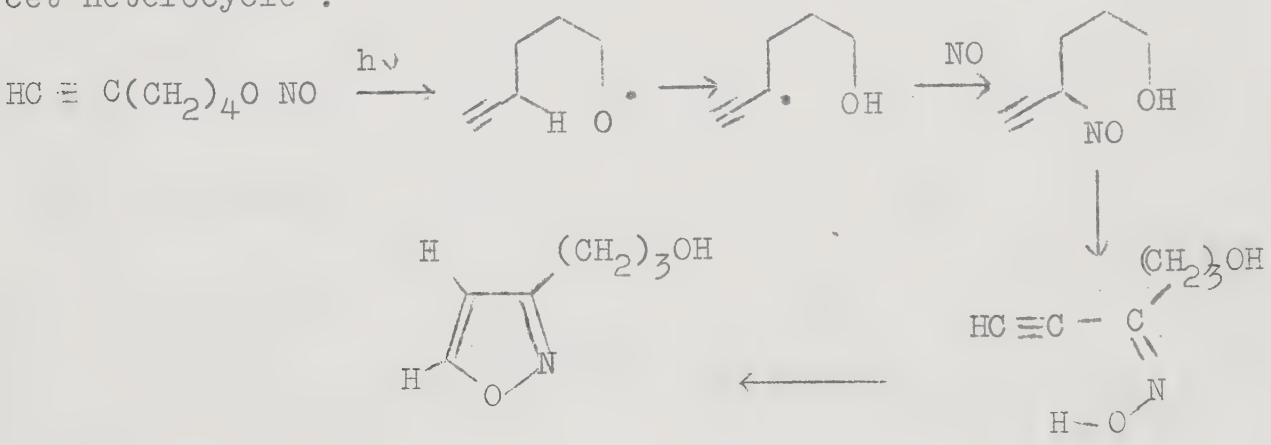
- 10 à 20 % d'hexyne-5 ol-1
- 60 à 70 % de phényl-6 hexyne-5 ol-1
- 45 à 50 % de propargyloxy éthanol-2
- 10 à 20 % de sulfure de propargyle et d'éthanol-2 (il reste dans ce dernier cas 45 à 50 % de nitrite qui n'a pas réagi).

Il se forme aussi 10 à 20 % de polymères indistillables. En outre, dans chacun des cas, on obtient des fractions de distillation qui sont composées, à côté de l'alcool facilement identifiable, d'un mélange complexe de plusieurs produits dont les proportions en chromatographie en phase vapeur sont variables suivant les conditions d'injection. Cette dernière observation dénote encore une fois une décomposition d'un ou de plusieurs composés. Il est donc difficile d'isoler d'une manière convenable chacun des constituants de ces mélanges afin de déterminer avec certitude leur structure. Ces produits non identifiés représentent généralement un rendement de 10 à 20 % en poids par rapport au nitrite mis à irradier.

La photolyse du nitrite d'hexyne-5 ol-1 s'est avérée moins infructueuse. En plus de l'alcool (17 %), deux autres composés ont pu être identifié : l'hexyne-5 al (5 % environ) et l'(hydroxy-3 propyl)-3 isoxazole (11 %) . Leurs structures ont été déterminées, après isolement en C.P.V. préparative, grâce à leurs données spectrométriques (I.R., R.M.N., S.M.). Ces déterminations de structure se trouvent au paragraphe D-2.1.

La formation de l'aldéhyde résulte vraisemblablement de la dismutation du radical alcoxy primaire, celle de l'isoxazole monosubstitué d'une réaction de BARTON.

Il semble que l'on puisse proposer raisonnablement le schéma réactionnel suivant pour rendre compte de la formation de cet hétérocycle :



Les hydrogène propargyliques sont en position convenable pour être arrachés intramoléculairement par le radical alcoxy. Cette réaction passe par un état de transition à six centres et conduit à un radical propargylique stabilisé par conjugaison. Ce radical propargylique est piégé par le monoxyde d'azote. Le composé nitroso obtenu se réarrange en oxime comme au cours d'une réaction de BARTON[230, 102-a]. Cette oxime acétylénique se cyclise en isoxazole, réaction caractéristique de ces composés intermédiaires qui interviennent au cours de nombreu-

(230) R. HESSE, "Advances in free radical chemistry", ed. par G. Williams, Acad. Press, N.Y., 1968, 383.

ses préparations d'isoxazole[231] . A partir du dérivé nitroso, l'évolution ultérieure peut se faire soit durant l'irradiation dans le milieu réactionnel soit au cours de la distillation finale.

L'obtention de cet isoxazole appelle quelques commentaires.

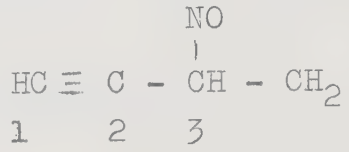
Avec les autres nitrites δ acétyléniques, nous n'avons pas pu isoler de composés résultant d'une évolution semblable , en particulier lorsque la triple liaison est substituée par un groupement phényle. Il est possible que nos conditions d'isolement soient inadaptées pour des produits plus lourds ou plus fragiles.

Il faut noter que cette réaction du type BARTON, avec le nitrite d'hexyne-5 ol-1, est exceptionnelle. En effet les nombreuses études, en série éthylénique, avec les radicaux du type (X = O, S, N) ont montré que l'arrachement de l'hydrogène allylique ne se faisait pas ou n'était pas observable. Dans le cas apparamment voisin au nôtre où X=O, il n'a jamais été observé de réaction d'addition intramoléculaire ni d'intermédiaires résultant d'un arrachement intramoléculaire d'hydrogène allylique que ce soit au niveau des produits de la réaction [167] ou même par R.P.E.

Ce comportement exceptionnel pourrait s'expliquer par la plus grande réactivité des hydrogènes propargyliques vis-à-vis du radical alcoxy. En effet, des expériences effectuées sur des composés où les arrachements allylique et propargylique étaient possibles, ont montré que l'arrachement propargylique était favorisé[104-105].

(231) NIGHTINGALE et WADSWORTH - J. Am. Chem. Soc., 1945, 67, 416.
N. KOCHETKOV et S. SOKOLOV, "Advances in Heterocyclic Chemistry", ed. par Katritzky, Acad. Press, N.Y., 1963, Vol. 2, 365.

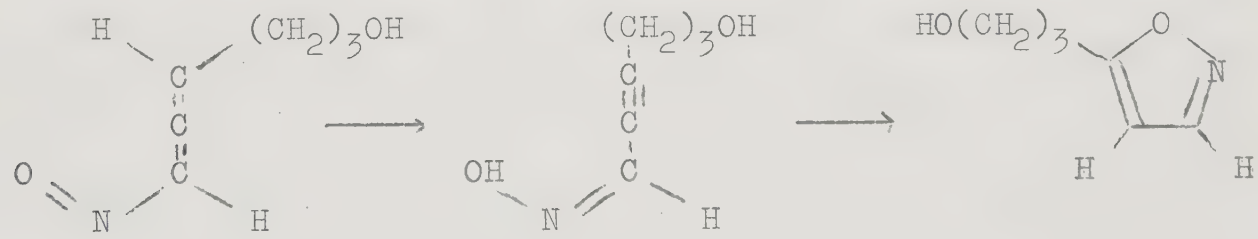
Un autre point semble appeler quelque commentaire : la fixation sélective de l'oxyde d'azote sur le carbone-3 propargylique conduisant à l'intermédiaire :



Une telle fixation sélective semble étonnante puisqu'il a été montré que l'électron non apparié du radical propargylique est délocalisé dans un système π (104, 105).

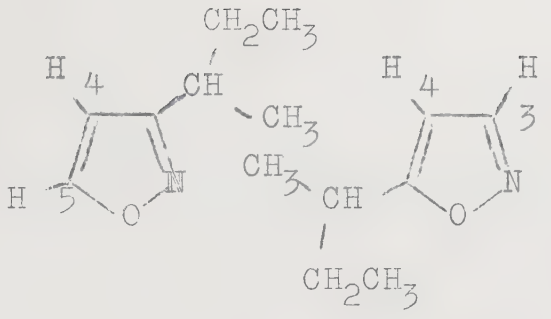
L'(hydroxy-3 propyl)-3 isoxazole résulte du piégeage de la forme propargylique. Le piégeage de la structure allénique conduirait au nitroso allénique suivant :

On pourrait envisager que cet intermédiaire se transpose intramoléculairement en une oxime, l'hydrogène allénique en 3 étant presqu'aussi réactif qu'un hydrogène propargylique (104,105). Cette oxime se cycliserait en (hydroxy-3 propyl)-5 isoxazole.



Cet hétérocycle est substitué en 5 par la même chaîne latérale que l'isoxazole résultant du piégeage de la forme propargylique. Bien que difficiles à différencier, l'analyse du spectre de résonance magnétique nucléaire et une étude des schémas de fragmentations en spectrométrie de masse, nous ont conduit à proposer l'isoxazole substitué en position 3 comme seul produit isolé. Il a en effet été reporté pour les composés

suivants(232)



des glissements chimiques pour H_3 et H_5 respectivement de 7,97 ppm et de 8,24 ppm ; la valeur que nous observons est 8,2 ppm donc en meilleur accord avec un proton H_5 et par conséquent un isoxazole substitué en 3.

En ce qui concerne le spectrométrie de masse (§ D-2. 1.). Un des fragments caractéristique des isoxazoles est le cation $RC \equiv O^+$ constitué par l'oxygène de l'hétérocycle, le carbone 5 et son substituant. Avec l'(hydroxy-3 propyl)5, ce fragment avait une masse de 87 ($HO\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ C \equiv O$), or aucun pic même de faible intensité ne lui correspond dans le spectre en 70 e.V ; de même on n'observe pas de pics notables qui correspondraient à la perte par ce fragment d'une molécule d'eau (m/e = 69) ou de $\dot{C}H_2OH$ (m/e=56). Par contre, on note un pic de masse 29 ($HC \equiv O^+$) qui est conforme avec la structure d'un isoxazole non substitué en 5.

L'arrachement de l'hydrogène propargylique ne peut être dû à une réaction photochimique, processus dont nous avons supposé l'intervention au cours de certaines photolyses de pentyne-4 thiol-1. En effet, la source luminueuse, dans le cas des photolyses de nitrites, est toujours munie d'un filtre Pyrex ce qui empêche tout processus d'excitation de la triple liaison.

En définitive, il semblerait que ces résultats confirment ceux observés en série éthylénique où il n'a pas été observé non plus de réaction d'addition intramoléculaire du radical alcoxy ; mais des réserves peuvent être émises quant à la validité d'une telle conclusion avec les nitrites acétyléniques puisque tous les composés obtenus n'ont pas

(232) L. LARDICCI, C. BOTTEGHI, P. SALVADORI - Gass. Chim. Ital., 1968, 98, 760.

pu être identifiés.

La différence essentielle avec la série éthylénique provient de la possibilité d'arrachement intramoléculaire d'un hydrogène propargylique qui conduit à la formation d'isoxazole alors que l'arrachement intramoléculaire d'un hydrogène allylique ou des produits en résultant n'ont jamais été observés.

IV-2. ESSAIS DE CYCLISATION DE N-CHLOROAMINES ACETYLENIQUES

NEALE[119-ab] et MINISCI[119-cd] ont montré que les dialkyles N-chloroamines s'additionnent radicalairement sur les triples liaisons acétyléniques. Cette addition ne conduit pas à des produits d'amination car l'énamine formée s'hydrolyse très facilement pour libérer une aldéhyde ou une cétone α chlorée et l'amine.

TORDO[63] et STELLA[171-a] ont cyclisé des N-chloroamines éthyléniques par addition intramoléculaire d'un radical aminé sur la double liaison. Leurs modes expérimentaux, spécialement mis au point pour ces hétérocyclisations permettent d'obtenir souvent avec de bons rendements des cycles azotés fonctionnalisés. C'est pourquoi nous les avons utilisé pour tenter de cycliser nos N-chloroamines acétyléniques.

IV-2.1. Conditions expérimentales

La réactivité du radical aminé est différente suivant qu'il réagit sous forme protonée, complexée ou neutre. Une excellente revue sur ce sujet a été effectuée par STELLA[171-a].

L'intervention de chacune de ces trois espèces radicalaires dépend des conditions expérimentales.

Le radical aminé protoné est obtenu en opérant en milieu acide fort, en particulier dans le mélange acide acétique-acide sulfurique. La coupure homolytique de la liaison N-Cl de la N-chloroamine protonée peut être initiée soit par une réaction d'oxydo-réduction avec des sels métalliques soit par irradiation ultraviolette.

Nous avons retenu ce dernier mode d'initation que NEALE a utilisé pour des réactions d'additions intermoléculaires. Le processus d'homolyse de la liaison N-Cl, dans ces conditions, présente la particularité d'être provoqué non pas au niveau de la N-chloroamine protonée mais par la photolyse

d'un faible pourcentage d'espèce non protonée.

En effet, pour qu'une réaction photochimique puisse avoir lieu, il est nécessaire qu'une radiation soit absorbée et que son énergie soit assez importante pour dissocier la liaison concernée.

Or les acides conjugués de N-chloroamines n'ont pas d'absorption ultraviolette appréciable en dessus de 2250 Å. (171-a, 233).

L'homolyse directe de la liaison $\overset{+}{N}H$-Cl est donc impossible photochimiquement. Seule la N-chloroamine non protonée qui présente une absorption ultraviolette à 2630 Å environ avec un coefficient d'extinction moléculaire de l'ordre de 300, peut absorber la lumière émise par une lampe à vapeur de mercure entre 3400 et 2500 Å. Cette lumière ultraviolette a une énergie suffisante pour briser la liaison N-Cl dont l'énergie de dissociation est de l'ordre de 40 Kcal/mole (171-a). Cette absorption correspond à une transition électronique du type $n \rightarrow \pi^*$: l'électron n est fourni par le doublet libre de l'azote, l'orbitale antiliante π^* correspond à la liaison N-Cl. Le radical issu de la N-chloroamine non protonée en équilibre avec sa forme acide conjuguée, est immédiatement protonée dans le milieu réactionnel fortement acide :

$$R_2\overset{+}{N}HCl \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R_2NCl \xrightarrow{h\nu} R_2N^{\cdot} \xrightarrow{H^+} R_2\overset{+\cdot}{N}H$$

Le radical aminé est dit "complexé" lorsqu'on opère en milieu non protonant avec certains sels métalliques réducteurs. Le méthanol et le mélange acide acétique-eau 50 % sont les deux solvants non protonants les plus employés. Les sels métalliques réducteurs, qui initient l'homolyse de la liaison N-Cl tout en se complexant avec le doublet libre de l'azote, sont des sels de cuivre (CuCl ou CuBr), de fer ($FeCl_2$) ou de titane ($TiCl_3$).

(233) E. WOLFF - Chem. Rev., 1963, 63, 55.

Le radical aminé neutre est engendré par irradiation ultraviolette de la N-chloroamine dans un milieu non protonant Le processus de photolyse de la liaison N-Cl a été décrit précédemment.

Nous avons utilisé trois solvants non protonants: le mélange acide acétique-eau, le méthanol et le tétrachlorure de carbone.

En cours d'essai, la disparition de la N-chloroamine acétylénique est suivie par dosage iodométrique : à un échantillon du mélange réactionnel, on ajoute quelques gouttes d'une solution d'iodure de potassium à 10 % ; si nécessaire on acidifie et on dose l'iode libérée par une solution de thiosulfate de sodium (0,1 M).

Nous avons généralement opéré en dessous de 0°C, températures pour lesquelles on obtient les meilleurs rendements en produits d'hétérocyclisation en série éthylénique.

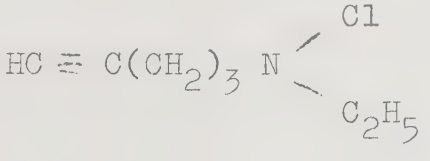
Le mélange réactionnel, agité mécaniquement, est parcouru par un bullage d'azote.

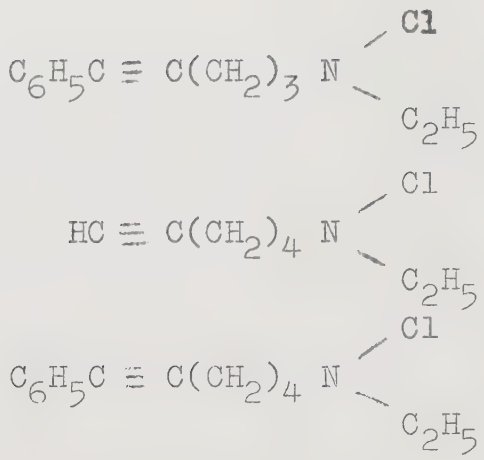
Lorsque le dosage iodométrique indique qu'il ne reste plus de N-chloroamine on alcalinise à une température inférieure à 0°C avec une solution soit de soude 10 N soit de carbonate de sodium à 10 %.

Les produits de la réaction sont extraits plusieurs fois à l'éther de la phase aqueuse. Les phases éthérées jointes sont séchées sur sulfate de magnésium. Après évaporation de l'éther, on distille le résidu sur Vigreux à des températures les plus basses possibles.

IV-2.2. Résultats expérimentaux - Interprétation.

Nous avons tenté de cycliser les quatre N-chloroamines acétyléniques suivantes :





La pureté de ces N-chloroamines déterminée par dosage iodométrique est comprise entre 95 et 98 %.

Les N-chloroamines phénylacétyléniques n'ont pas été distillées à cause du risque de décomposition violente lorsque le chauffage devient trop important. Nous les avons donc utilisées à l'état brut.

Le Tableau n° 39, récapitule les résultats de nos essais de cyclisation. Les rendements sont calculés à partir de la quantité de N-chloroamine mise à cycliser. Dans ce tableau nous avons indiqué les rendements en amine de départ régénérée (amine), en composés inconnus (X) et en polymères indistillables (P).

Pour X, nous avons mentionné les bandes infrarouge qui peuvent apporter une indication sur les groupements fonctionnels de ces composés non identifiés. La chromatographie en phase gazeuse n'a pas pu être utilisée pour analyser ce mélange X car on observe une décomposition. En chromatographie sur couches minces, nos efforts pour arriver à une séparation valable se sont révélés vains.

Dans ces conditions, nous n'avons pas jugé utile de faire les spectres de R.M.N. de ces mélanges.

Aucun produit de cyclisation n'a pu être identifié quelle que soit la N-chloroamine acétylénique. Ce résultat peu encourageant appelle deux remarques préliminaires :

- la présence de composés inconnus, sans bandes caractéristiques de triple liaison acétylénique en infrarouge, laisse un doute sur l'impossibilité d'additionner intramoléculairement les radicaux aminés sur une triple liaison acétylénique.

- si cette hétérocyclisation se fait, nous pouvions nous attendre à des résultats complexes. En effet, comme nous l'avons déjà signalé, les énamines β chlorés aliphatiques sont des composés particulièrement instables et très facilement hydrolysables[120,121]. Quoique les énamines β chlorés que nous devions obtenir seraient cycliques donc plus stables en principe[234], il semble tout de même qu'elles pouvaient être hydrolysées au cours de l'alcalinisation du mélange réactionnel, alcalinisation rendue nécessaire par la présence de chlorhydrates à la fin de nos essais. Ces énamines β chlorées cycliques, qui n'ont jamais été décrites, conduiraient par hydrolyse à des cétones ou des aldéhydes α chlorées aminées à partir desquelles de nombreuses réactions secondaires sont susceptibles de se produire dans nos conditions expérimentales.

En milieu non protonant, on récupère essentiellement l'amine de départ et des polymères. Cette quantité souvent importante d'amine régénérée laisse penser que, contrairement à ce que l'on observe en série éthylénique, le radical aminé non protoné s'additionne difficilement sur la triple liaison, intramoléculairement. Cette formation d'amine peut s'expliquer soit par une réaction d'arrachement d'hydrogène, soit par la dismutation du radical aminé non protoné.

Dans la plupart des mélanges X, les bandes infrarouge caractéristiques de la triple liaison ont disparu. Par ailleurs, on observe souvent de nouvelles bandes entre 1700 et 1600 cm^{-1} qui pourraient correspondre aux vibrations d'élongation de doubles liaisons éthyléniques. Ces deux remarques permettent d'envisager que la triple liaison subit une addition.

(234) A. COOK "Enamines" ed. par M. Dekker, N.Y., 1969, p. 152 à 155.

TABLEAU XXXIV : ESSAIS DE CYCLISATION

Conditions expérimentales	milieu protonant CH_3CO_2H 4M H_2SO_4 0°C - UV	milieu non Sels métalliques CH_3CO_2H-H_2O $TiCl_3$-$TiCl_4$ -10°C	milieu non Sels métalliques CH_3OH $TiCl_3$ 0°C
$HC\equiv C(CH_2)_3N(Cl)(C_2H_5)$ amine	essai 201	essai 202	
X	sans résultat	12	
P		2 : 1630	
		18	
$C_6H_5C\equiv C(CH_2)_3N(Cl)(C_2H_5)$ amine	essai 204		essai 205
X	traces		58
P	47 : C_6H_5 + 1680, 1620		-
	31		10
$HC\equiv C(CH_2)_4N(Cl)(C_2H_5)$ amine	essai 208		
X	20		
P	3 : 1640		
	23		
$C_6H_5C\equiv C(CH_2)_4N(Cl)(C_2H_5)$ amine	essai 211		
X	-		
P	20 : C_6H_5 + 1710, 1680		
	38		

* M_1' et M_3'' : montage d'irradiation M_1 et M_3 (cf. § C-I.I)

DE N-CHLOROAMINES ACETYLENIQUES

protonant

	irradiation ultraviolette	
$CH_3CO_2H-H_2O$	CH_3OH	CCl_4 (Pyrex)
0°C - $M_1'^*$	0°C $M_1'^*$ et M_3''	35°C M_3'
essai 203		
sans résultat		
	essai 206	essai 207
	51 2 : C_6H_5 + 1680, 1620 20	13 20 : C_6H_5 + 1680, 1640 37
essai 209	essai 210	
5 4 : amine + 1610 16	35 17 : HC≡C- + 1730, 1640 20	
	essai 212	
	40 - 36	

sans haute dilution.

En milieu protonant, avec les N-chloro-amines phénylacétyléniques, l'amine de départ n'est pas régénérée et les bandes infrarouge de la triple liaison ont disparu. On observe, en outre, lors de l'addition de la N-chloroamine dans le mélange acide acétique - acide sulfurique , un important dégagement de chaleur. D'après des observations analogues, en série éthyléniques[235] , il se produirait dans ces conditions une réaction d'addition ionique.

D'une façon générale, les produits de la réaction, en particulier dans le cas de la N-chloro N-éthyl pentynyl amine, sont récupérés plus facilement et avec un meilleur rendement lorsqu'on opère avec des solvants non acides. On évite alors l'addition d'une quantité importante de solution basique servant à alcaliniser le mélange réactionnel. Les conditions expérimentales les mieux adaptées semblent être un milieu neutre et une irradiation ultraviolette.

En conclusion, la recherche d'un mode opératoire convenable pour isoler ou identifier "in situ" les énamines β-chlorés permettrait d'obtenir des renseignements intéressants sur ces cyclisations radicalaires de N-chloroamines acétyléniques.

- o C o -

(235) L. STELLA : Communication personnelle.

C O N C L U S I O N

L'objet de notre travail était d'étudier les réactions d'addition intramoléculaire des radicaux hétéroatomiques thiyle, alcoxy et aminé sur les triples liaisons acétyléniques. Ces réactions, à notre connaissance, n'avaient fait l'objet d'aucune étude. Mais nous savions d'une part que les réactions d'addition intramoléculaire de ces radicaux hétéroatomiques sur les doubles liaisons éthyléniques constituaient une nouvelle méthode de préparation de composés hétérocycliques et contribuaient à une connaissance meilleure des réactions radicalaires et d'autre part que les réactions d'addition intramoléculaire des radicaux carbonés ou supposés tels, sur les triples liaisons acétyléniques, qui avaient fait l'objet de quelques études antérieures à notre travail, conduisaient à des résultats intéressants tant sur le plan synthétique que sur celui des mécanismes réactionnels.

Il ressort de notre étude que la réaction d'addition intramoléculaire du radical thiyle sur la triple liaison acétylénique peut constituer un nouveau mode de préparation d'hétérocycles sulfurés non saturés. En effet, nous avons pu ainsi synthétiser des cycles de cinq à neuf chaînons. La sélectivité de l'orientation de l'addition dépend d'un certain nombre de facteurs en particulier des substituants fixés sur la triple liaison. Nous avons proposé que cette réaction pouvait procéder par une étape initiale d'addition réversible du radical thiyle, sans toutefois apporter de preuve non ambigüe et que la réaction terminale de transfert d'hydrogène vers le radical vinylique était une réaction intermoléculaire se faisant à partir d'une autre molécule de thiol. En outre, nous avons mis en évidence un certain nombre de points que nous considérons comme essentiels pour toute tentative d'interprétation concernant la sélectivité observée dans cette réaction d'addition intramoléculaire du radical thiyle sur une

triple liaison : le fait de ne pas en tenir compte conduirait à des conclusions erronées. Tout d'abord nous avons démontré que, dans des conditions radicalaires, aucun produit de cyclisation ne pouvait résulter de l'addition de l'anion thiolate. Nous avons également montré qu'avec une initiation photochimique, certains hétérocycles, que nous aurions dû obtenir comme produit primaire de l'hétérocyclisation, pouvaient donner photochimiquement des réactions de transposition et de polymérisation. L'importance de ces réactions secondaires dépendraient de la nature de l'hétérocycle et de la source d'irradiation ultraviolette. De même nous avons établi que les hétérocycles sulfurés éthyléniques, obtenus comme produits primaires de l'hétérocyclisation, pouvaient subir des réactions d'addition intermoléculaire d'une nouvelle molécule de thiol (formation de "dimères"), même dans des conditions très diluées. Certains hétérocycles non saturés obtenus paraissent beaucoup plus sensibles que d'autres à cette réaction. Ces deux observations incitent à prendre de sérieuses précautions avant de proposer une quelconque interprétation à la sélectivité apparente de l'hétérocyclisation.

En ce qui concerne les réactions d'addition intramoléculaire des radicaux alcoxy, les résultats que nous avons obtenus, ont été, sur le plan synthétique, décevants. Nous pensons que l'origine de cet échec est dû à deux raisons principales : d'une part les réactions d'addition sur les triples liaisons acétyléniques seraient plus difficiles que sur les doubles liaisons éthyléniques et d'autre part les produits susceptibles de se former seraient plus fragiles. Par contre, du point de vue mécanistique, ces résultats ont été intéressants puisqu'ils nous ont permis, dans le cas des nitrites γ acétyléniques, de démontrer la possibilité d'addition d'un radical alcoxy sur une triple liaison non activée, réaction qui n'avait jamais été observée jusqu'alors.

Enfin, nos essais de formation à partir de N-chloroamines acétyléniques de radicaux aminés neutres, complexés ou

protonés n'ont jamais abouti à l'isolement de produits d'addition intramoléculaire de ces radicaux sur la triple liaison. Dans l'état actuel de nos travaux, les mêmes raisons que pour le radical alcoxy, peuvent être invoquées pour justifier ces résultats infructueux.

Nous pensons, en raison du domaine assez vaste que nous avons exploré, qu'il serait hatif de tirer des conclusions définitives concernant les réactions d'addition radicalaire intramoléculaire sur les triples liaisons acétyléniques. Il semble toutefois que les radicaux thiyles, qui conduisent à des produits d'addition avec des rendements satisfaisants, présentent une certaine analogie avec les radicaux carbonés. Par contre les radicaux alcoxy et aminés seraient beaucoup moins aptes à ces réactions. Malgré tout nous pensons, en raison des difficultés rencontrées pour l'isolement des produits primaires de ces réactions, que cette conclusion n'est actuellement qu'une hypothèse de travail. Si elle se vérifiait il faudrait probablement rechercher l'origine de cette différence de comportement entre ces espèces de radicaux (carbonés et thiyles d'une part, alcoxy et aminés d'autre part) vis-à-vis des triples liaisons et des doubles liaisons, dans le caractère plus électron-accepteur des radicaux aminés et alcoxy, mal disposés à réagir avec une triple liaison, site moins bon donneur d'électron, semble-t-il, qu'une double liaison. En outre, des arguments d'origine stérique peuvent également être invoqués ; la triple liaison étant linéaire, il est possible que le recouvrement des orbitales nécessaire pour que la réaction d'addition intramoléculaire se fasse, soit plus difficile qu'avec une double liaison.

- o O o -

PARTIE EXPERIMENTALE

A - SYNTHESE DE COMPOSES ACETYLENIQUES

On trouvera au Chapitre II, les tableaux récapitulatifs correspondants à ces préparations ainsi qu'un résumé des caractéristiques spectrales des composés acétyléniques que nous avons synthétisés (§ II-5).

Les références bibliographiques de ce chapitre indiquées avec un astérique concernent les références qui décrivent les caractéristiques du produit obtenu par une autre méthode.

Lorsque pour préparer un produit nous avons utilisé une méthode décrite pour préparer un autre produit du même type, la référence bibliographique concernant cette méthode porte deux astériques.

L'absence d'astérique sur une référence signifie que les auteurs cités ont employés le même mode opératoire pour préparer le même composé.

A-1. PREPARATION DES HALOGENURES

A-1.1. Préparation des bromures

A-1.1.1. Bromo-1 chloro-4 butane

$$Cl(CH_2)_4\,OH \xrightarrow{PBr_3} Br(CH_2)_4\,Cl \qquad 80\ \%$$

On additionne 148 g (0,54 mole) de tribromure de phosphore à 118 g (1 mole) de chloro-1 butanol-4 (§ A-1.2.1) avec une bonne agitation, à la température ambiante, en atmosphère anhydre.

L'addition dure une heure trente minutes environ. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à reflux pendant trois heures. Après refroidissement, on remplace le réfrigérant par un montage de distillation sous vide. En chauffant jusqu'à 150°C sous 30 mn de mercure environ, avec une bonne agitation on receuille 157 g de bromure brut.

Après redistillation sur Vigreux, on obtient 138 g (0,8 mole) de bromo-1 chloro-4 butane (R^{dt} : 80 %)

Eb_{35} : 80°C $\qquad n_D^{25}$: 1,4862
Eb_{15} : 72°C
(179) Eb_{760} : 171-176°C
(181) Eb_{30} : 80-82°C

A-1.1.2. Bromo-1 chloro-5 pentane

$$CH_3C(=O)O(CH_2)_5Cl \xrightarrow[2)\ PBr_3]{1)\ Ts\ OH,\ CH_3OH} Br(CH_2)_4Cl \qquad 85\ \%$$

Dans un ballon monocol de 1 litre, on mélange 329 g (2 moles) d'acétate de chloropentanol-1 (§ A-1.2.2.), 320 g de méthanol et 5 g d'acide paratoluène sulfonique. Cette solution est distillée sur une colonne Dufton efficace. Après avoir recueilli 180 g du mélange azéotropique qui distille à 54°C, on évapore sous vide à la température ambiante l'excès

de méthanol. La solution restante est additionnée pendant quatre heures à 271 g (1 mole) de tribromure de phosphore ; on refroidit à 0°C et on agite vigoureusement sous atmosphère anhydre.

Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 90°C pendant deux heures, en maintenant l'agitation.

Après retour à la température ambiante, on décante. La phase supérieure est lavée à l'eau, puis séchée sur chlorure de calcium. On recueille par distillation sur Vigreux, 310 g de bromo-1 chloro-5 butane (R^{dt} : 85 %)

Eb_{22} : 93-94°C $\quad n_D^{21}$: 1,4820

I.R. : 2980-2850, 1440, 1260, 1230, 730, 640, 550 cm^{-1}

Litt.(179) Eb_{20} : 92-93°C $\quad n_D^{25}$: 1,4815

(236)

A-1.1.3. Bromo-1 propargyloxy-2 éthane

$$HC\equiv C\ CH_2\ O\ CH_2\ CH_2\ OH \xrightarrow[(C_5H_5N)]{PBr_3} HC\equiv C\ CH_2\ O\ CH_2\ CH_2\ Br \qquad 70\ \%$$

On refroidit à -20°C, par un bain de carboglace-éthanol, un mélange de 35 g (0,4 mole) de propargyloxy-2 éthanol-1 (§ A-2.1.5) et de 20 g de pyridine sèche, sous atmosphère anhydre.

On additionne goutte à goutte 37,8 g (0,14 mole) de tribromure de phosphore en agitant et en maintenant la température du milieu réactionnel inférieur à -15°C.

Après retour à la température ambiante, on remplace le réfrigérant par un montage de distillation sous vide. En chauffant jusqu'à 150°C sous 25 mm-Hg on recueille 40 g de bromure brut. On le lave à l'eau pour éliminer la pyridine restante, puis on le sèche sur chlorure de calcium.

Après distillation sur Vigreux on obtient 30 g de

(236) M. SYNERHOLM - J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 2581.

bromo-1 propargyloxy-2 éthane (R^{dt} : 70 %)

Eb_{22} : 70-72°C n_D^{23} : 1,4832

R.M.N. : $HC \equiv C\ CH_2\ O\ CH_2\ CH_2\ Br$

en ppm	2,45	4,15	(3,3-3,9)
signal	t	d	2 t
J en Hz	2,5	2,5	

Litt. (237)*, (238)*, (239)*, (240)**

A-1.1.4. Bromo-1 phényl-4 butyne-3

$$C_6H_5 - C \equiv C(CH_2)_4OH \xrightarrow[\text{Py}]{PBr_3} C_6H_5 - C \equiv C(CH_2)_2Br \qquad 40\ \%$$

Le mode expérimental est identique à celui du paragraphe A-1.1.3. L'alcool de départ a été préparé selon la méthode décrite au paragraphe A-2.1.2.

$Eb_{0,8}$: 95°C n_D^{20} : 1,6135

I.R. : 3080-3020, 2960-2900, 2210, 1580, 960, 910, 840, 750, 720, 680, 560, 520.

Litt. (241)*, (240)**

A-1.1.5. Sulfure de propargyle et de bromo-2 éthane.

$$HC \equiv C\ CH_2\ S\ CH_2\ CH_2\ OH \xrightarrow[\text{Py}]{PBr_3} HC \equiv C\ CH_2\ S\ CH_2\ CH_2\ Br \qquad 52\ \%$$

(237) E. JONES, L. LODER et M. WHITING - Proc. Chem. Soc. 1960, 180.

(238) D. BLACK et S. LANDOR - Proc. Chem. Soc., 1963,183.

(239) P. CRESSON - Compt. Rend. Acad. Sci. (C), 1965, 261 1707.

(240) F. LAFORGUE, N. GREEN et N. GERSDORFF - J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 3707.

(241) J. DEROCQUE, U. BEISSWENGER et M. HANACK - Tet. Lett. 1969, , 2149.

A 73 g (0,63 mole) de sulfure de propargyle et d'éthanol-2 (§ A-2.1.4) dans 30 ml de pyridine sèche on additionne goutte à goutte en trois heures 80 g de tribromure de phosphore (0,3 mole). Le mélange réactionnel est constamment agité, maintenu à -25°C par un mélange de carboglace et d'éthanol. On le laisse reposer deux heures entre -20°C et -10°C puis revenir à la température ambiante. On le refroidit de nouveau à -30°C et on additionne alors de l'eau glacée pour dissoudre la pâte restante.

Après décantation, la phase supérieure est lavée à l'eau puis distillée sur Vigreux.

On recueille 78 g de sulfure de propargyle et de bromo-2 éthane (R^{dt} : 52 %).

$Eb_{0,2}$: 46-47°C n_D^{25} : 1,5540

I.R. : 3300, 2980-2920, 2110, 1110, 820, 700, 650, 610, 560 cm^{-1}

Litt. (240)**

A-1.1.6. A partir de tosylates

$$RC\equiv C(CH_2)_n\ OTs \xrightarrow[\text{(éthoxy-2 éthoxy)}^2\ \text{éthanol}]{Ca\ Br_2} RC\equiv C(CH_2)_n\ Br$$

n=2 R = CH_3, H
n=3 R = H

Dans un ballon tricols de un litre, on dissout 0,15 mole de bromure de calcium finement broyé et sec, en agitant et en chauffant dans 300 ml d'(éthoxy-2 éthoxy)^2 éthanol.

Ensuite sous 12 mm de mercure environ, on chauffe jusqu'à 100°C pour éliminer les traces d'eau restante, tout en continuant l'agitation.

Après retour à la température ambiante on additionne 0,2 mole de tosylate (§ A-2.2). On équipe de nouveau le ballon avec un montage de distillation sous vide et on collecte tout ce qui distille en chauffant jusqu'à 150°C sous un léger vide.

Le bromure brut ainsi obtenu est lavé à l'eau, séché

sur chlorure de sodium puis distillé sur Vigreux.

$HC \equiv C(CH_2)_2 Br$ Eb_{100} : 51°C n_D^{25} : 1,4775 R^{dt} : 68 %

R.M.N. :	H C	C	CH_2	CH_2 Br
en ppm :	2,1	(2,5-2,9)	(3,2,3,7)	
signal	t	m	m	
J_{Hz}	2,5			

Litt. (177) Eb_{740} : 107°C n_D^{20} : 1,4817
(242)* Eb_{760} : 109-110°C

$HC \equiv C(CH_2)_3 Br$ Eb_{100} : 74°C n_D^{25} : 1,4750 R^{dt} : 75 %

I.R. : 3300, 2960-2840, 2110, 640, 580, 520 cm^{-1}.

Litt. (177) Eb_{763} : 134°C n_D^{22} : 1,4772
243 * Eb_{110} : 80-82°C n_D^{14} : 1,4830

$CH_3C \equiv C(CH_2)_2 Br$ Eb_{40} : 64°C R^{dt} : 50 %

R.M.N.	$CH_3C \equiv$ C		CH_2	CH_2 Br
ppm	2,5		(2,4-2,8)	(3,2-3,6)
signal	t		m	m
J_{hz}	2,5			

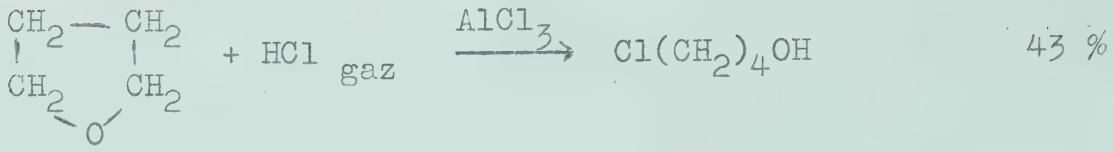
I.R. : (2960-2810), 2210, 630, 560, 490 cm^{-1}

Litt. : (244)* ; (245)* : Eb_{160} : 94-96°C

(242) SCHUBACH et WOLF - Annalen, 1950, 568, 148
(243) M. OLOMUCKI - Ann. Chim. Paris, 1960, 845-904
(244) M. HANACK , J.HAEFNER et I. HERTERICH - Tet. Lett., 1965, , 375.
(245) K. SCHULTE et M. GOES - Arch. Pharm., 1957, 290, 118, C.A. : 51 - 12817 f.

A-1.2.Préparation des chlorures

A-1.2.1. Chloro-1 butanol-4



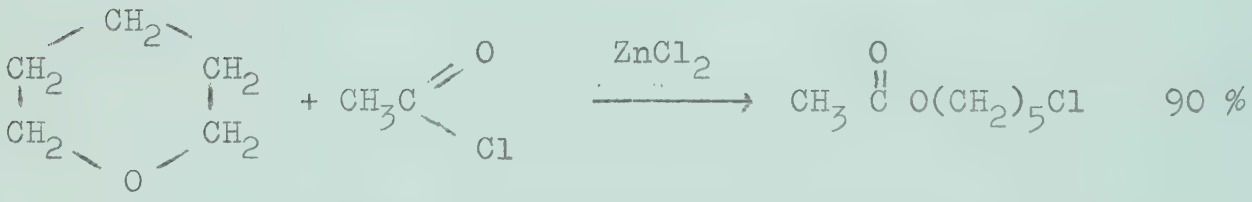
On chauffe légèrement avec un bain d'huile 720 g (10 moles) de tétrahudrofuranne pur, en présence de chlorure d'aluminium, contenu dans un tricol de un litre équipé d'un bon réfrigérant, d'un thermomètre plongeant et d'un bulleur d'acide chlorhydrique gazeux, anhydre. Le bullage d'acide est réglé de manière à ce que la température du mélange réactionnel augmente progressivement jusqu'à 105°C. Il faut approximativement vingt quatre heures pour atteindre cette température. Cette durée dépend du débit d'acide chlorhydrique, mais un débit plus rapide ne l'abrège pas pour autant. Il ne reste alors plus de tétrahydrofuranne.

On dégaze sous vide la solution refroidie puis on distille sur une colonne Dufton courte.

Eb_{15} : 82-84°C R^{dt} : 43 %

Litt. : (181) Eb_{30} : 93-103°C
(179)

A-1.2.2. Acétate de chloro-5 pentanol-1



On chauffe en agitant pendant trois heures au bain marie 86 g (1 mole) de tétrahydropyranne distillé et sec, avec 86 g (1,1 mole) de chlorure d'acétyle distillé en présence de 8 g de chlorure de zinc fraîchement fondu.

Après refroidissement du mélange réactionnel on additionne 250 ml de benzène puis 250 ml d'eau. On agite pendant deux heures de manière à éclaircir la phase benzénique.

On lave ensuite la phase benzénique avec une solution saturée de bicarbonate de sodium jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de gaz carbonique. On sèche sur sulfate de sodium pendant une nuit.

Après avoir évaporé le benzène on distille sur Dufton courte.

Eb_{15} : 100-102°C n_D^{20} : 1,4383 R^{dt} : 90 %
Litt. (236) : Eb_{18} : 104°C Eb_{34} : 113-115°C
(179)

A-1.2.3. Préparation de $RC\equiv C(CH_2)_nCl$

$$RC\equiv C\ Na \text{ ou } Li + X(CH_2)_nCl \xrightarrow{NH_3\ liq} RC\equiv C(CH_2)_n\ Cl$$

$R = H, CH_3, C_6H_5$ $X = Br$ $3 \leq n < 6$
$R = H$ $X = I$ $n = 6,7$

Cette manipulation doit s'effectuer sous une hotte bien ventilée.

Dans un réacteur Dewar d'un litre équipé d'une agitation et d'un réfrigérant Dewar que l'on maintient rempli de carboglace pendant toute la durée de la manipulation, on fait arriver de l'ammoniac liquide anhydre (-33°C) par un plongeur. Lorsque le réacteur est rempli, on arrête l'arrivée d'ammoniac et on verse 0,1 g de nitrate ferrique finement broyé, en agitant légèrement. Le dégagement gazeux ayant cessé, on additionne 1 g de lithium ou 2 g de sodium propre. Le mélange réactionnel devient alors bleu foncé. On agite jusqu'à ce que cette coloration bleu disparaisse (métal en solution), le mélange devenant gris plus ou moins clair (amidure en solution).

On ajoute ensuite par petits morceaux propres 7 g de lithium (1 mole) ou 24 g de sodium (1 mole) en une demi heure approximativement. A la fin de cette addition on attend que le mélange redevienne gris en agitant légèrement. Avec le lithium, la solution devient gris clair ($LiNH_2$), avec le sodium, elle reste parfois foncé ($NaNH_2$). Il suffit

dans ce cas, pour s'assurer que tout le métal a été transformé en amidure de plonger une canne de verre dans le mélange réactionnel pour voir s'il est toujours bleuté.

Ensuite on fait buller rapidement de l'acétylène séché et purifié par barbotage dans de l'acide sulfurique concentré et par passage dans un piège refroidi à -30°C.

Dans le cas où R = méthyle, le bullage de propyne pur s'effectue sans lavage ni piègeage.

Dans le cas où R = phényle, l'addition de 1,1 mole de phényl acétylène fraîchement distillé se fait goutte à goutte en agitant.

Lorsque l'acétylure est formé, le mélange réactionnel est devenu noir ou très foncé.

On additionne alors goutte à goutte une mole de $X(CH_2)_nCl$ [illegible]. Puis le mélange réactionnel est agité deux heures. Ensuite on verse lentement 60 g de chlorure d'ammonium en poudre pour hydrolyser l'excès d'acétylure ou d'amidure.

On laisse évaporer l'ammoniac pendant douze heures environ: On ajoute 250 ml d'éther et on verse le mélange solide-liquide dans un mortier de manière à faire évaporer le reste d'ammoniac et à broyer les morceaux solides (attention au dégagement d'ammoniac).

On filtre sur un gros Büchner en faisant un léger vide à la fin du filtrage. Le solide est lavé trois fois à l'éther La phase éthérée est mise à sécher sur chlorure de calcium. Après avoir évaporé l'éther, on distille sur Vigreux, puis une deuxième fois sur Dufton.

$HC\equiv C(CH_2)_3Cl$ Eb_{760} : 113°C n_D^{20} : 1,4450 R^{dt} : 60 % (avec Li)
Eb_{18} : 30°C

I.R. : 3300, 2960, 2110, 760, 715, 640 cm^{-1}

Litt. (178) : Eb_{145} : 67-69°C n_D^{20} : 1,4450
(177) Eb_{350} : 88°C n_D^{20} : 1,4422
(180) Eb_{145} : 66°C

$HC \equiv C(CH_2)_4Cl$ Eb_{18} : 50°C n_D^{20} : 1,4510 R^{dt} : 75 %

I.R. : 3300, 2960-2870, 2110, 730, 640 cm^{-1}

Litt. : (179) : Eb_{760} : 143-145 °C
(180) Eb_{45} : 64°C
(246) Eb_{17} : 47-48°C n_D^{25} : 1,4480

$HC \equiv C(CH_2)_5Cl$ Eb_{18} : 68°C n_D^{20} : 1,4535 R^{dt} : 65 %

I.R. : 3300, 2940-2860, 2110, 720, 640 cm^{-1}

Litt. (179) : Eb_{760} : 166°C n_D^{25} : 1,4507
(180) Eb_{11} : 58°C
(246) Eb_{33} : 78-80°C n_D^{25} : 1,4490

$HC \equiv C(CH_2)_6Cl$ Eb_2 : 55°C n_D^{23} : 1,4561 R^{dt} : 53 %

I.R. : 3300, 2940-2860, 2110, 720, 640 cm^{-1}

Litt. (180) : Eb_{11} : 74°C
(247) Eb_{10} : 69-70°C n_D^{20} : 1,4534
(246)

$HC \equiv C(CH_2)_7Cl$ Eb_{14} : 88°C n_D^{25} : 1,4535 R^{dt} : 51 %

I.R. 3300, 2940-2860, 2110, 720, 640 cm^{-1}

Litt. (248) : Eb_{19} : 102-105°C n_D^{25} : 1,4511

$CH_3C \equiv C(CH_2)_3Cl$ Eb_{22} : 53°C n_D^{25} : 1,4602 R^{dt} : 40 %

I.R. : 2960-2850, 2210, 780, 720, 650, 570 cm^{-1}

Litt. (141) : Eb_{79} : 81°C n_D^{20} : 1,4578
(249) Eb_{90} : 86-88°C
(250)

(246) F. STRONG et coll - J. Am. Chem. Soc., 1950,72, 4263

(247) A. BAILEY, V. KENDALL, P. LUMB, J. SMITH et C. WALKER- J. Chem. Soc., 1957, 3027.

(248) W. GENSLER et C. ABRAHAMS - J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 4593.

(249) P. PETERSON, R. BOPP et M. AJO - J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 2834.

(250) A. HATANAKA, M. HAMADA et M. OHNO - Sci Insect Control -Jap.), 1959, 24, 151. Chem. Zentr., 1961, 132, 9745.

$CH_3C \equiv C(CH_2)_4Cl$ Eb_{20} : 75°C n_D^{25} : 1,4620 R^{dt} : 30 %

I.R. : 2960-2860, 2210, 770, 720, 640 cm^{-1}

Litt. (179) Eb_{760} : 175°C n_D^{25} : 1,4599

$CH_3C \equiv C(CH_2)_5Cl$ Eb_{10} : 81°C n_D^{25} : 1,4629 R^{dt} : 55 %

I.R. et R.M.N. : voir appendice n° 21

Litt. (178)**

$C_6H_5C \equiv C(CH_2)_3Cl$ Eb_{15} : 146°C n_D^{25} : 1,5578 R^{dt} : 70 % (avec Li)

$Eb_{0,1}$: 86-88°C

I.R. : 3080-3020, 2960, 2220, 1590, 920,850, 760, 720, 690 cm^{-1}

R.M.N. :

	C_6H_5	$C \equiv C$	CH_2	CH_2	CH_2	Cl
ppm	7,1-7,4		2,45	1,9	3,5	
signal	m		t	q	t	
J_{Hz}			6	6	6	

Litt (37) : $Eb_{0,03}$: 98-100°C

$C_6H_5C \equiv C(CH_2)_4Cl$ $Eb_{0,2}$: 112°C n_D^{20} : 1,5537 R^{dt} : 72 % (avec Li)

I.R.: 3080-3020, 2960-2860, 2220, 1600, 910, 750, 720, 690 cm^{-1}

Litt. (178)**

$C_6H_5C \equiv C(CH_2)_5Cl$ $Eb_{0,2}$: 140°C n_D^{22} : 1,5540 R^{dt} : 60 % (avec Li)

I.R. : 3080-3020, 2960-2860, 2220, 1590, 920, 850, 760, 720, 690 cm^{-1}

Litt. (178)**

A-1.3. Préparation des iodures

A-1.3.1. Chloro-1 iodo-6 hexane et chloro-1 iodo-7 heptane

$$Cl(CH_2)_nCl + NaI \xrightarrow{\text{acétone}} I(CH_2)_nCl \qquad 40\ \%$$

n = 6,7

A 155 g (1 mole) de dichloro-1,6 hexane dans un litre d'acétone anhydre distillée, on additionne pendant douze heures, en chauffant à reflux et en agitant, 150 g (1 mole) d'iodure de sodium dissous dans 250 ml d'acétone. On continue le chauffage avec l'agitation pendant douze heures encore.

Après refroidissement, le mélange réactionnel est filtré, puis l'acétone est évaporée sous vide. Le résidu restant est lavé à l'eau. La phase organique est mise à sécher sur chlorure de calcium puis distillée sur Vigreux.

Sous 0,8 mm de mercure entre 56 et 70°C on récupère 40 g (0,2 mole) de dichloro-1,6 hexane puis on receuille 75 g (0,3 mole) de chloro-1 iodo-6 hexane (R^{dt} 40 %) entre 73 et 75°C.

$Cl(CH_2)_6I$ $Eb_{0,8}$: 73-75°C n_D^{25} : 1,5180

Litt. (251)

Le dichloro-1,7 heptane a été synthétisé d'après les références (252, 254) à partir de l'heptane diol-1,7 par action du chlorure de thionyle.

$HO(CH_2)_7OH$ Eb_{10} : 145-148°C n_D^{25} : 1,4508

Litt. (252) n_D^{25} : 1,4522

(253) n_D^{24} : 1,4527

(254) n_D^{25} : 1,4520

$Cl(CH_2)_7Cl$ Eb_8 : 98-100°C n_D^{25} : 1,4558

Litt. (252) Eb_8 : 103-105°C n_D^{25} : 1,4560

(253) Eb_{15}: 106-110°C n_D^{19} : 1,4591

(254) Eb_{35}: 124-125°C n_D^{25} : 1,4565

(251) F. STRONG, K. AHRMAD et F. BUMPUS - J. Am. Chem. Soc. 1948, 70, 1699 et 3391 et 1950, 72, 4263.

(252) W. GENSLER et C. ABRAHAMS - J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 4593.

(253) W. HUBER - J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 2730

(254) J. CROMBIE et A. JACKLIN - J. Chem. Soc., 1957, 1622.

$I(CH_2)_7Cl$: $Eb_{0,7}$: 106°C n_D^{25} : 1,5105 R^{dt} : 43 %

Litt. (252) : Eb_6 : 144-149°C n_D^{25} : 1,5178

(253) n_D^{25} : 1,5136

A-1.3.2. Préparation de $RC\equiv C(CH_2)_nI$ à partir du chlorure correspondant

$$RC\equiv C(CH_2)_nCl + NaI \xrightarrow{\text{acétone}} RC\equiv C(CH_2)_nI$$

A 0,4 mole d'iodure de sodium dissous dans 350 ml d'acétone sèche et distillée, on ajoute, en agitant, 0,35 mole de chlorure, goutte à goutte.

Après l'addition, on poursuit l'agitation et on fait refluer le mélange réactionnel pendant vingt quatre heures.

On filtre sur Büchner la solution refroidie. On évapore l'acétone sous vide, on lave à l'eau le résidu. La phase organique est séchée sur chlorure de calcium, puis on distille sur Vigreux.

$HC\equiv C(CH_2)_3I$ Eb_{20} : 62°C n_D^{20} : 1,5347 R^{dt} : 45 %

I.R. : 3300, 2960-2910, 2110, 640, 500 cm^{-1}

$UV_{n\ Hexane}$: λ_{max} : 2560 Å

R.M.N.	$HC\equiv C$	CH_2	CH_2	CH_2	I
ppm	1,9	(2 - 2,4)			
signal	t	massif			

Litt. : (177) Eb_{43} : 84-89°C n_D^{17} : 1,5351

(255)

(255) M. MIOCQUE - Thèse d'Etat, PARIS 1959.

$HC \equiv C(CH_2)_4I$ Eb_{10} : 66°C n_D^{25} : 1,5253 R^{dt} : 67 %

I.R. : 3300, 2940-2860, 2110, 630, 490 cm^{-1}

Litt. (179) : Eb_{35} : 94-95°C n_D^{25} : 1,5286

(181)

(255)

$C_6H_5C \equiv C(CH_2)_3I$ $Eb_{0,05}$: 100-110°C R^{dt} : 74 %

Litt. (179)**

$C_6H_5C \equiv C(CH_2)_4I$ $Eb_{0,4}$: 130-135°C R^{dt} : 57 %

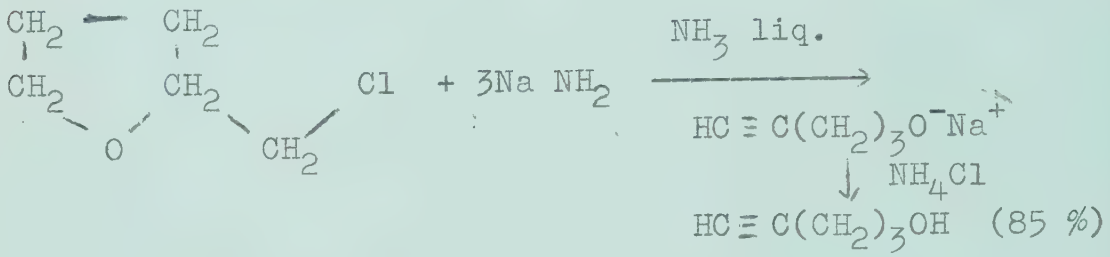
I.R. : 3080-3020, 2950-2860, 2220, 1590, 910, 750, 690, 520 cm^{-1}.

Litt. : (179)**

A-2. PREPARATION DES ALCOOLS ET DE LEURS DERIVES.

A-2.1. Alcools acetyléniques

A-2.1.1. Pentyne-4 ol-1



Le mode expérimental pour l'obtention de l'amidure de sodium est identique à celui employé au cours de la préparation des chlorures acétyléniques (§ A-1.2.3.)

Dans un litre d'ammoniac liquide on ajoute 0,5 g de nitrate ferrique puis 2 g de sodium propre. Lorsque le mélange réactionnel est devenu gris, on additionne par petits morceaux propres 40 g de soidum (1,75 mole) en une heure environ.

A la fin de l'addition, on agite jusqu'à ce que la solution redevienne grise (formation de $NaNH_2$).

On ajoute alors, en agitant, goutte à goutte 60 g (0,5 mole) de chlorure de tétrahydrofurfuryle fraîchement distillé.

On maintient l'agitation pendant deux heures puis on hydrolyse lentement avec 100 g de chlorure d'ammonium.

On laisse évaporer l'ammoniac pendant une nuit ; puis on lave,avec de l'éther,le solide broyé finement. La phase éthérée est lavée avec de l'acide chlorhydrique diluée, puis avec une solution saturée de bicarbonate de sodium et enfin à l'eau.

Elle est ensuite séchée sur carbonate de potassium.

L'éther ayant été évaporé sous vide, on distille sur Vigreux 36,5 g (0,43 mole) de pentyne-4 ol-1 (R^{dt} : 85 %)

Eb_{15} : 67°C $\qquad$ n_D^{25} : 1,4430

I.R. : voir appendice n° 23.

R.M.N.	$HC\equiv C$	CH_2	CH_2	CH_2	OH
ppm	1,8	2,25	(1,6-1,8)	3,65	5,8
signal	t	$t_{dédoublé}$	m	t	s_{large}

Litt. (181) : Eb_{37} : 77°C n_D^{15} : 1,4464

(256) : Eb_{10} : 42°C n_D^{20} : 1,4436

(257) : Eb_{29} : 70-71°C n_D^{25} ; 1,4443

(258)*

A-2.1.2. A partir d'acétylure et d'oxyde d'éthylène

$$RC\equiv C\ Na + CH_2\text{—}O\text{—}CH_2 \xrightarrow{NH_3\ liq.} RC\equiv C\ CH_2\ CH_2\ OH$$

R = H, CH_3, C_6H_5

On prépare les acétylures de sodium comme au paragraphe A-1.2.3.

A une mole d'acétylure de sodium dans un litre d'ammoniac liquide, on additionne goutte à goutte 90 g d'oxyde éthylène refroidi, en maintenant dans le mélange réactionnel un léger bullage d'acétylène dans le cas où R=H.

Après l'addition, on laisse la solution reposer pendant douze heures environ puis on hydrolyse lentement avec 60 g de chlorure d'ammonium.

Une fois l'ammoniac évaporé, la solide restant est broyé puis lavé plusieurs fois avec de l'éther.

La phase éthérée est traitée avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis avec une solution saturée de bicarbonate

(256) A. ATAVIN et N. EGOROV - Khim. Atsetilena, 1968,17.

(257) G. EGLINTON, E. JONES et M. WHITING - Org. Synth. Coll., IV, 1964, 755.

(258) R. PAUL et S. TCHELITCHEFF - Compt. Rend. Acad. Sc., C, 1950, 1872.

de sodium et enfin à l'eau. Elle est mise à sécher sur carbonate de potassium. Après avoir évaporé l'éther en chauffant, on distille sur Vigreux puis sur Dufton.

$HC \equiv C(CH_2)_2OH$ Eb_{70} : 72°C n_D^{20} : 1,4400 R^{dt} : 42 %

I.R. : 3500-3200, 3000-2940, 2110, 1050, 640 cm^{-1}.

Litt. (259) : Eb_{90} : 75-76°C n_D^{18} : 1,448

(260) : Eb_{28} : 50°C n_D^{20} : 1,4410

(261) : spectre I.R.

$CH_3C \equiv C(CH_2)_2OH$ Eb_{13} : 58°C R^{dt} : 15 %

I.R. : 3500-3200, 2900, 2210, 1050, 850 cm^{-1}

R.M.N.	CH_3	C	C	CH_2	CH_2	OH
ppm	1,75		2,1-2,4	3,5	4,1	
signal	t		m	(quadruplet)	t	

Litt. (245) : Eb_{120} : 102-103°C

(244)

$C_6H_5C \equiv C(CH_2)_2OH$ Eb_{13} : 110°C n_D^{22} : 1,5775 R^{dt} : 57 %

I.R. 3500-3200, 3080-3020, 2920-2870, 2200, 1600, 1050, 840, 750, 680 cm^{-1}.

Litt. (261) : spectre I.R.

(259) J-M SURZUR - Thèse d'Etat, PARIS 1956.

(260) G. HENNION et W. MURRAY - J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 1220.

(261) B. IORDANOV, A. IOVCHEV, S. SPASOV, B. BLAGOEV et M. AGOVA - Tet., 1964, 20(4), 903.

A-2.1.3. Hexyne-4 ol-1

$$CH_3C\equiv CLi + Br(CH_2)_3OH \xrightarrow{NH_3\,liq} CH_3C\equiv C(CH_2)_3OH \quad (46\ \%)$$

Dans un réacteur Dewar, équipé d'une réfrigérant du même nom rempli de carboglace pilée, on verse 0,1 g de nitrate ferrique dans un litre d'ammoniac liquide, puis on ajoute 1 g de lithium propre. Lorsque le mélange réactionnel est devenu gris clair, on additionne par petits morceaux propres 7 g de lithium. On attend, en agitant, que la solution redevienne grise, puis on fait buller rapidement pendant quinze minutes environ du propyne.

On additionne ensuite goutte à goutte en une heure 34 g (0,25 mole) de bromo-1 propanol-3. Après avoir laissé la solution reposer douze heures approximativement, on hydrolyse avec 60 g de chlorure d'ammonium. Lorsque l'ammoniac est évaporé, on lave plusieurs fois avec de l'éther le solide broyé. La phase éthérée est traitée comme précédemment (§ 2-2. 1.2).

On distille sur Vigreux 11,4 g (0,11 mole) d'hexyne-4 ol-1 (46 %)

Eb_{13} : 78°C $\quad n_D^{18}$: 1,4602

I.R. : 3500-3200, 2950, 2210, 1050, 930 .

R.M.N.	$CH_3C\equiv C$	CH_2	CH_2	CH_2	OH
ppm	1,7	2-2,3	1,5-1,7	3,55	4,35
signal	t	m	m	t	s_{large}
J_{Hz}	2,5	-	-	6	-

Litt. (262)**

(263)* : Eb_{20} : 85-86°C $\quad n_D^{19}$: 1,4604

(264)* : Eb_{760}: 165-168°C $\quad n_D^{20}$: 1,4586

(262) D. AMES, A. COVELL et T. GOODBRUN - J. Chem. Soc. 1963, 5889.

(263) R. PAUL - Bull. Soc. Chim., 1951, 109.

(264) L. CROMPIE et S. HARPER - J. Chem. Soc., 1950, 1707.

(265)* : $Eb_{9,5}$: 74°C n_D^{16} : 1,4608

(249)* : Eb_{150} : 92°C

A-2.1.4. Sulfure de propargyle et d'éthanol-2

$$HC \equiv C\ CH_2\ Br + HS\ CH_2\ CH_2\ OH \xrightarrow[C_2H_5OH]{NaOH} HC \equiv C\ CH_2\ S\ CH_2\ CH_2\ OH \quad (65\ \%)$$

Dans un tricols de un litre on dissout, en agitant 40 g (1 mole) de soude dans 300 ml d'éthanol contenant 78 g (1 mole) de mercapto-2 éthanol.

Puis on additionne, en agitant et en refroidissant par un mélange glace sel, 120 g (1 mole) de bromure de propargyle en trois heures environ.

On laisse ensuite pendant vingt heures le mélange réactionnel à la température ambiante. On évapore l'éthanol sous vide en agitant. On dissout le résidu dans 200 ml d'eau et on extrait plusieurs fois la phase aqueuse avec de l'éther.

Les phases éthérées sont neutralisées avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis lavées à l'eau. Après séchage sur sulfate de sodium, on évapore l'éther sous vide et on distille sur Vigreux 75 g (0,65 mole) de sulfure de propargyle et d'éthanol-2 (65 %).

$Eb_{0,3}$: 69-70°C n_D^{25} : 1,5265

I.R. : 3500-3200, 2920-2880, 2110, 1050, 710, 640 cm^{-1}

R.M.N. :	$HC \equiv C$	CH_2	S	CH_2	CH_2	OH
ppm	2,35	3,25		2,8	3,7	39
signal	t	d		t	t	s(large)
J_{Hz}	2,5	2,5		6,5	6,5	

Litt. (27) Eb_3 : 80-83°C, I.R., R.M.N.

(265) J. MONTAIGNE - Ann. Chim. Paris, 1954, 310.

A-2.1.5. Propargyloxy éthanol-2

$$HC \equiv C\ CH_2\ OH + Cl\ CH_2\ CH_2\ OH \xrightarrow{KOH} HC \equiv C\ CH_2\ O\ CH_2\ CH_2\ OH \quad (43\ \%)$$

Dans un tricols de 500 ml on dissout 56 g (1 mole) de potasse pure dans 200 g d'alcool propargylique distillés, refroidis à 10°C.

Lorsque le mélange réactionnel est homogène, après une heure d'agitation environ, on ajoute goutte à goutte 80 g (1 mole) de chlorhydrine de glycol sèche et fraîchement distillée, tout en refroidissant avec un bain de glace le mélange réactionnel

On le laisse revenir à la température ambiante puis on le chauffe deux heures à 70-80°C.

Après refroidissement, on filtre sur Büchner. On dissout la phase organique dans un égal volume d'éther et on lave cette phase avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau. On la sèche sur carbonate de potassium. Après avoir évaporé l'éther, on distille sous vide l'alcool propargylique restant, puis sous 4 mm Hg à 60°C on recueille 43 g (0,47 mole) de propargyloxy éthanol-2 (43 %).

Eb_4 : 60°C $\qquad n_D^{25}$: 1,4480

I.R. : 3500-3200, 2900-2840, 2100, 1105,1020, 640 cm^{-1}

R.M.N. :	$HC \equiv C$	CH_2	O	CH_2	CH_2	OH
ppm	2,6	4,1		3,6		4,05
signal	t	d		s(large)		s (large)
J_{Hz}	2,5	2,5		-		-

Litt. (266) : Eb_{12-14} : 75-80°C $\qquad n_D^{25}$: 1,4508

(25-a) : Eb_9 : 70-73°C $\qquad n_D^{22}$: 1,4491 R.M.N.

(266) W. CROWALL et N. DAWSON, U.S. Pat Off. 3048592 (7/8/62)

A-2.1.6. Alcools acétyléniques par saponification des acétates correspondants

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}O(CH_2)_nC\equiv CR + KOH \xrightarrow[\triangle]{C_2H_5OH,\ H_2O} RC\equiv C(CH_2)_nOH$$

(50-60 %)

0,1 mole d'acétate (voir préparation § A-2.3) sont additionné à une solution agitée de potasse alcoolique 2M (5,6 g de KOH dans 10 ml H_2O, 40 ml EtOH). On chauffe à reflux pendant deux heures, puis on évapore l'alcool en chauffant.

Après avoir saturé la phase aqueuse avec du chlorure de sodium, on la laisse refroidir et on l'extrait quatre fois avec de l'éther. Les phases éthérées sont séchées sur carbonate de potassium.

Après avoir évaporé l'éther sous vide, on distille sur Vigreux.

$HC\equiv C(CH_2)_4OH$ Eb_{10} : 70°C n_D^{19} : 1,4450 R^{dt} : 56 %

I.R. : 3500-3200, 2940, 2100, 1050, 640 cm^{-1}

R.M.N. :	$HC\equiv C$	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	OH
ppm	1,9	2,15	(1,4-1,7)	3,5	4,15	
signal	t	multiplets		t(large)	t(large)	

Litt. (181) : Eb_{30} : 89-91°C n_D^{20} : 1,4457

(267) : Eb_{10} : 68-75°C n_D^{19} : 1,4506

(268) : Eb_{15} : 73-75°C n_D^{20} : 1,4502

$C_6H_5C\equiv C(CH_2)_3OH$ $Eb_{0,04}$: 100-104°C n_D^{20} : 1,5765 R^{dt} : 53%

I.R. : 3500-3200, 3080-3020, 2950-2880, 2220, 1600, 1060, 750, 690 cm^{-1}

(267) J. NORMANT - Bull. Soc. Chim., 1965, 859.

(268) C. HAYNES, R. HEILBRAN, E. JONES et D. SENDLEIMER - J. Chem. Soc., 1947, 1583.

R.M.N. : $C_6H_5C \equiv C$ CH_2 CH_2 CH_2 OH

ppm	7,1	2,4	1,75	3,65	4,05
signal	m	t	quintuplet	t	s
J_{Hz}	-	6,5	6,5	6,5	

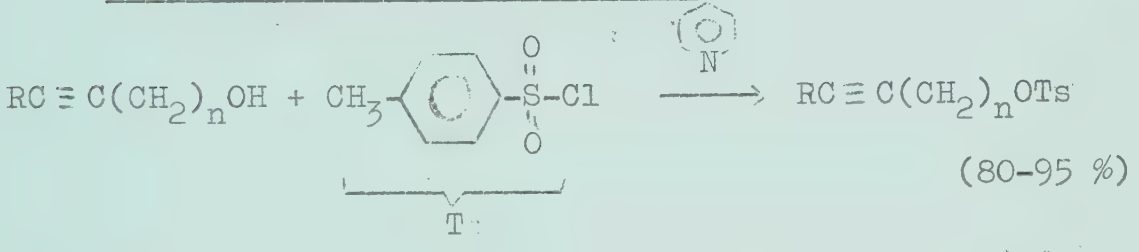
Litt.(181) : Eb_2 : 122°C n_D^{20} : 1,5769

$C_6H_5C \equiv C(CH_2)_4OH$ $Eb_{0,1}$: 128°C n_D^{20} : 1,5760 R^{dt} : 52%

I.R. : 3500-3200, 3080-3020, 2940-2860, 2220, 1600, 1060, 750, 690, 530 cm^{-1}

Litt. (181) **

A-2.2. Tosylates acétyléniques



n = 2 R = H, CH_3

n = 3 R = H

85 g (0,45 mole) de chlorure de paratoluène sulfonyle récemment recristallisé dans le benzène, sont dissout, en chauffant légèrement et en agitant, dans 0,5 mole (40 g) de pyridine sèche.

On refroidit avec un bain de glace de manière à faire précipiter le chlorure sans qu'il se prenne en masse. Ensuite en maintenant la température du mélange réactionnel entre 5 et 25°C et en agitant, on additionne 0,4 mole d'alcool. On laisse la réaction se poursuivre pendant vingt heures à la température ambiante puis on ajoute lentement 60 ml d'eau froide en agitant. Le mélange réactionnel est ensuite versé sur de la glace. On extrait trois fois avec de l'éther la phase aqueuse.

Les phases éthérées sont lavées soigneusement avec de l'acide sulfurique dilué pour éliminer la pyridine, puis

avec une solution saturée de bicarbonate de sodium et ensuite à l'eau. Elles sont mises à sécher sur carbonate de potassium.

Ensuite on évapore l'éther ; puis pour enlever les impuretés légères on chauffe jusqu'à 100°C sous 0,01 mm-Hg. Les tosylates bruts ainsi obtenus servent directement à la préparation des bromures (voir § A-1.1.5).

$HC \equiv C(CH_2)_2OTs$ n_D^{21} : 1,5240 R^{dt} : 80 %

Litt. : (I77) n_D^{13} : 1,5252

$CH_3C \equiv C(CH_2)_2OTs$ R^{dt} : 90 %

Litt. (244)

$HC \equiv C(CH_2)_3OTs$ n_D^{25} : 1,5164 R^{dt} : 95 %

Litt. (I77) n_D^{13} : 1,5215

A-2.3.Acétates acétyléniques

$$RC \equiv C(CH_2)_nI + CH_3COO^-Ag^+ \xrightarrow{\text{⬡}} RC \equiv C(CH_2)_nO\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3 \quad (73\text{-}83\ \%)$$

0,125 mole d'iodure est additionné à 21 g (0,125 mole) d'acétate d'argent, agités dans 100 ml de benzène anhydre.

On chauffe ensuite à reflux cinq heures en agitant. Après refroidissement le mélange réactionnel est filtré sur Büchner. On évapore le benzène sous vide puis on distille sur Vigreux.

$HC \equiv C(CH_2)_4O\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$ Eb_{10} : 70°C n_D^{20} : 1,4360 R^{dt} : 75 %

I.R. : 3300, 2960, 2110, 1740, 1050, 640 cm^{-1}

R.M.N. :

	$HC \equiv C$	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	O	$\overset{\overset{O}{\|}}{C}$	CH_3
ppm	(1,9-2,3)	(1,5-1,7)		4				1,9
signal	m	m		t				s

Litt. ($_{181}$) (179) Eb_{32} : 94-96°C

$C_6H_5C\equiv C(CH_2)_3O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ $Eb_{0,04}$: 105°C R^{dt} : 73 %

I.R. : 3080-3020, 2960, 2210, 1740, 1600, 1050, 760, 690 cm^{-1}

R.M.N. :

	$C_6H_5C\equiv C$	CH_2	CH_2	CH_2	O	$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$	CH_3
ppm	7,1-7,3	2,4	(1,7-2,1)	4,1			1,9
signal	m	t	m	m			s

Litt. ($_{181}$)**

$C_6H_5C\equiv C(CH_2)_4O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ $Eb_{0,1}$: 120°C R^{dt} : 83 %

I.R. : 3080-3020, 2950, 2215, 1740, 1600, 1050, 760, 690 cm^{-1}

Litt. ($_{181}$)**

A-2.4. Nitrites acétyléniques (note)(172)

$$RC\equiv C(CH_2)_nOH + NaNO_2 \xrightarrow[H_2O]{H_2SO_4} RC\equiv C(CH_2)_n ONO$$

n = 3 R = H, CH_3, C_6H_5

n = 4 R = H, C_6H_5

$$HC\equiv CCH_2 X CH_2 CH_2 OH + Na NO_2 \xrightarrow[H_2O]{H_2SO_4} HC\equiv C CH_2 X CH_2 CH_2ONO$$

X = O, S

Dans un ballon de 250 ml équipé d'une agitation, d'une arrivée d'azote, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre plongeant, on dissout 21 g (0,3 mole) de nitrite de sodium dans 75 ml d'eau et 0,2 mole d'alcool.

(Note) nous remercions les Docteurs M.P. BERTRAND et R. NOUGUIER pour la mise au point de cette préparation.

Sous atmosphère d'azote, on additionne ensuite, en agitant fortement une solution froide de 15 g d'acide sulfurique, dilué dans 10 ml d'eau. L'addition d'acide se fait à une vitesse telle que la température du mélange réactionnel se maintient entre -5 et 0°C en refroidissant avec un bain de carboglace éthanol.

Lorsque l'addition est terminée, on laisse la solution revenir à la température ambiante. On ajoute 20 ml d'éther et on décante. La phase éthérée est séchée sur tamis moléculaire. Après avoir évaporé l'éther, on distille le nitrite sous atmosphère d'azote, sous une pression telle que la température d'ébullition soit inférieure à 50°C. Dans le cas où R=C_6H_5, on garde les nitrites bruts, car même sous un vide de 10^{-2}mm de mercure il faut chauffer à plus de 100°C pour les distiller; à cette température les nitrites se décomposent rapidement.

$HC\equiv C(CH_2)_3ONO$ Eb_{25} : 35°C n_D^{20} : 1,4168 R^{dt} : 70%
I.R. : 3300, 2960, 2110, 1640, 1600, 1040, 930, 780 cm^{-1}
U.V.$_{n\ hexane}$ λ_{max} : 323, 334, 346, 358, 373 mμ
voir appendice n° 23.

$CH_3C\equiv C(CH_2)_3ONO$ Eb_{15} : 42°C n_D^{25} : 1,4309 R^{dt} : 66 %
I.R. : 2960-2920, 2210, 1640, 1600, 1380, 1040, 930, 780 cm^{-1}
U.V.$_{n\ hexane}$: λ_{max} : 323, 334, 345, 358, 372 mμ

$C_6H_5C\equiv C(CH_2)_3ONO$ brut R^{dt} : 85 %
I.R. : 3080-3020, 2960, 2220, 1640, 1600, 1040, 790, 760, 690 cm^{-1}

$HC\equiv C(CH_2)_4ONO$ Eb_{10} = 35°C n_D^{19} : 1,4260 R^{dt} : 72 %
I.R. : 3300, 2960-2860, 2110, 1640, 1600, 1040, 950, 780 cm^{-1}
I.R. : voir appendice n° 23.
U.V.$_{n\ hexane}$: λ_{max} : 324, 334, 345, 358, 373 mμ

$C_6H_5C \equiv C(CH_2)_4ONO$ brut R^{dt} : 95 %

I.R. : 3080-3020, 2940-2860 , 2220, 1630, 1580, 950, 780, 740, 690 cm^{-1}

$HC \equiv C\ CH_2\ O\ CH_2\ CH_2\ ONO$ Eb_5 : 35°C n_D^{20} : 1,4259 R^{dt} : 50 %

I.R. : 3300, 2940-2860, 2100, 1640, 1110, 1030, 920, 840, 780, 640 cm^{-1}

U.V.$_{nhexane}$: λ_{max} : 323, 334, 344, 356, 370 mμ

$HC \equiv C\ CH_2\ S\ CH_2\ CH_2\ ONO$ $Eb_{0,6}$: 29°C R^{dt} : 65 %

A-3. PREPARATION DES AMINES ET DES N CHLOROAMINES

A-3.1. Amines acétyléniques secondaires

(174)

A-3.1.1. A partir de bromure (N-butyl propargyl amine)

$$HC\equiv C\ CH_2\ Br + CH_3\ (CH_2)_3\ NH_2 \xrightarrow{\Delta} \xrightarrow{KOH} HC\equiv C\ CH_2\ NH(CH_2)_3CH_3$$

(57 %)

120 g (1 mole) de bromure de propargyle sont additionnés lentement à 730 g (10 moles) de butylamine. Après avoir chauffé à reflux huit jours au bain marie, on distille l'excès de butylamine. Au résidu refroidi, on ajoute lentement 56 g de potasse dissoute dans 200 ml d'eau. La phase aqueuse saturée avec de la potasse en pastilles est extraite trois fois avec de l'éther. On sèche sur potasse les phases éthérées. Après avoir évaporé l'éther, on distille sur Dufton.

Eb_{23} = 50°C $\quad n_D^{22}$: 1,4370 $\quad R^{dt}$: 57 %

I.R. : 3300-3200, 2960-1860, 2110, 1640, 1130, 730, 630 cm^{-1}

A-3.1.2. A partir des iodures acétyléniques

$$RC\equiv C(CH_2)_nI + CH_3\ CH_2\ NH_2 \longrightarrow \xrightarrow{KOH} RC\equiv C(CH_2)_n\ NH\ CH_2\ CH_3$$

Dans un bicols de 250 ml équipé d'un réfrigérant dans lequel circule de l'alcool à -10°C, et d'une ampoule à brome, on ajoute lentement, en atmosphère anhydre, 0,1 mole d'iodure acétylénique à 45 g (1 mole) d'éthylamine pure.

Le mélange réactionnel est agité pendant dix heures à la température ambiante.

Après avoir distillé l'éthylamine en excès, on alcalinise avec 5,6 g de potasse (0,1 mole) dans 20 ml d'eau, en maintenant le mélange réactionnel à une température inférieure à 0°C.

La phase aqueuse est extraite cinq fois à l'éther. La

phase organique et les phases éthérées jointes sont soigneusement séchées sur sulfate de magnésium.

Lorsque l'éther a été évaporé, on distille sur Vigreux, l'amine brute ainsi obtenue sous une pression telle que son point d'ébullition soit le plus bas possible.

Dans le cas de R = C_6H_5, il faut distiller rapidement l'amine par petites quantités successives (5 g environ) pour éviter la polymérisation.

$HC \equiv C(CH_2)_3NH\ C_2H_5$ Eb_8 : 33°C n_D^{25} : 1,4405 R^{dt} : 56 %

Eb_{15}: 50°C

I.R. : 3300-3200, 2960-2820, 2110, 1640, 1130, 730, 630 cm^{-1}

R.M.N. :

	$HC \equiv C$	CH_2	CH_2	CH_2	NH	CH_2	CH_3
ppm	1,9	(2,2-2,3)	1,6	(2,4-2,9)	1,9	(2,4-2,9)	1
signal	s(large)	m	quin-tuplet	m	s large	m	t

$HC \equiv C(CH_2)_4NH\ C_2H_5$ Eb_{11} : 28-30°C n_D^{18} : 1,4440 R^{dt} : 61 %

I.R. et R.M.N. : voir appendice n°25.

$C_6H_5C \equiv C(CH_2)_3NH\ C_2H_5$ $Eb_{0,05}$: 100-105°C R^{dt} : 78 %

I.R. et R.M.N. : voir appendice n° 25.

$C_6H_5C \equiv C(CH_2)_4NH\ C_2H_5$ $Eb_{0,05}$: 120°C R^{dt} : 80 %

I.R. : 3300-3200, 3080-3020, 2960-2810, 2220, 1600, 1130,1070, 910, 790, 750, 690 cm^{-1}.

A-3.2. N-chloroamines acétyléniques (171-a)**

$$RC \equiv C(CH_2)_n\ NH\ CH_2\ CH_3 + Na\ O\ Cl \xrightarrow{H_2CCl_2} RC \equiv C(CH_2)_n \underset{Cl}{N}CH_2CH_3$$

On agite pendant une heure trente minutes à la tem-

pérature anbiante 0,05 mole d'amine en solution dans 30 ml de chlorure de méthylène avec 100 ml d'une solution 1 M en hypochlorite de sodium (fraîchement dosée).

Après décantation la phase organique est séparée de la phase aqueuse qui est extraite plusieurs fois au chlorure de méthylène. Les phases de chlorure de méthylène sont mises à sécher sur sulfate de sodium.

Après avoir évaporé le chlorure de méthylène sous vide, on distille, sous atmosphère d'azote, le N-chloroamine à pression réduite de manière que son point d'ébullition soit inférieur à 30°C. Lorsque R = phènyle, ceci n'étant pas réalisable, on a fait réagir les chloroamines correspondantes à l'état brut, après les avoir chauffées à 40-50°C sous 10^{-2}mm de mercure.

$HC \equiv C(CH_2)_3NCl\ C_2H_5$ $Eb_{0,2}$: 18°C n_D^{25} : 1,4600 R^{dt} : 72 %

I.R. : 3300, 2940-2840, 2110, 1150, 1120, 1100, 810, 630, 565, 545 cm^{-1}.

U.V.$_{n\ Hexane}$: λ_{max} : 210, 275 mμ

$HC \equiv C(CH_2)_4NCl\ C_2H_5$ $Eb_{0,1}$: 29°C n_D^{18} : 1,4630 R^{dt} : 65 %

I.R., R.M.N., U.V. : voir appendice n° 26.

$C_6H_5C \equiv C(CH_2)_3N\ Cl\ C_2H_5$ brut R^{dt} : 85 %

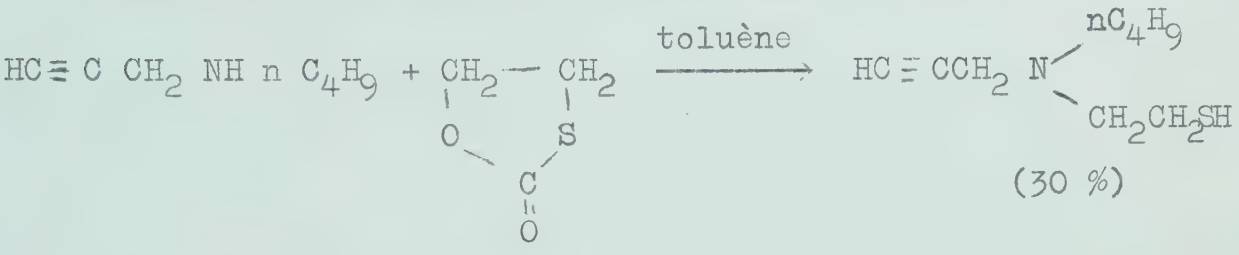
I.R. : 3080-3020, 2950-2840, 2210, 1600, 1150, 1130, 1100, 920, 810, 760, 690, 550, 530 cm^{-1}

$C_6H_5C \equiv C(CH_2)_4\ N\ Cl\ C_2H_5$ brut R^{dt} : 78 %

I.R. : 3080-3020, 2980-2840, 2210, 1600, 1150, 1120, 1100, 910, 810, 760, 690, 560, 520 cm^{-1}.

A-4 PREPARATION DES THIOLS ET DES DISULFURES

A-4.1. N-butyl N-propargyl éthane thiol-2 amine (269) ***



A 39 g (0,3 mole) de N-butyl propargyl amine (voir § A-3.1.1) dissoute dans 50 ml de toluène anhydre, on additionne, en chauffant à reflux et en agitant, 12,5 g (0,12 mole) de monothiocarbonate d'éthyle en quinze minutes environ.

Le reflux est maintenu quinze heures. Le réfrigérant est parcouru par de l'éthanol refroidi à -10°C de manière à retenir le sulfure d'éthylène.

Après avoir distillé le toluène puis l'excès de N-butyl propargyl amine, on receuille en distillant sur Vigreux 6 g de thiol.

$Eb_{0,1}$: 55°C n_D^{18} : 1,4970 R^{dt} : 30 %

I.R. et R.M.N. voir appendice n° 20

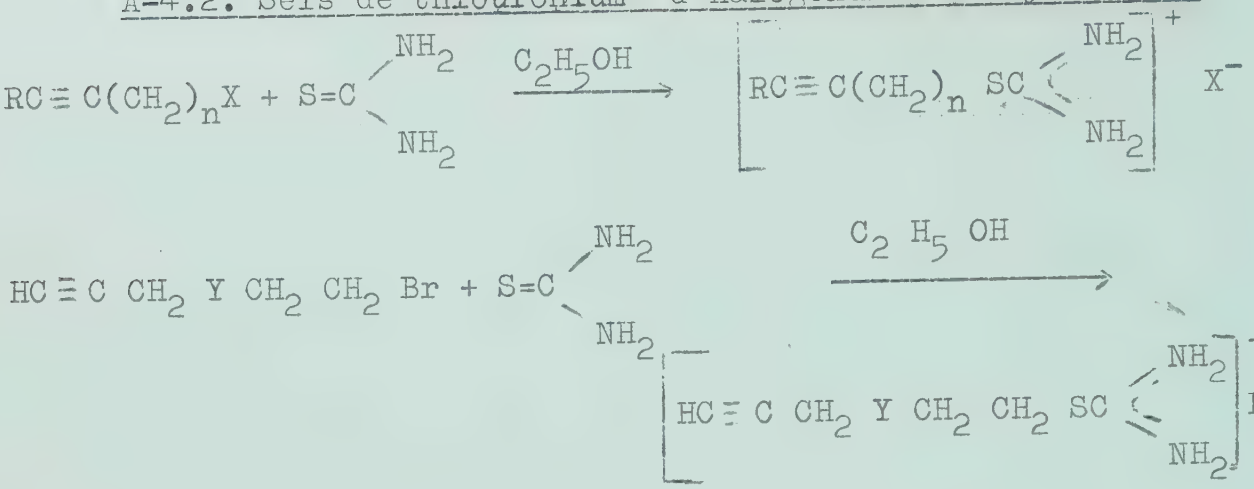
I.R. : 3300, 2960-2820, 2540, 2100, 1130-1110, 900, 725, 630, 620 cm^{-1}.

R.M.N. :

	$HC\equiv C$	CH_2	N (CH_2 2,5 ; CH_2 (1,2-1,7) ; CH_3 0,9 ; CH_2 2,5 ; CH_2 2,5 ; SH)
ppm	2,1	3,35	
signal	t	d	
J_{Hz}	2,5	2,5	

(269) D. REYNOLDS, M. MASSAD, D. FIELDS et D. JOHNSON - J. Org. Chem., 1961, 26, 5109.

A-4.2. Sels de thiouronium d'halogénures acétyléniques



Sous atmosphère anhydre, on chauffe à reflux au bain marie pendant vingt quatre heures, 0,5 mole d'halogénure acétylénique dans 50 ml d'éthanol absolu avec 38 g (0,5 mole) de thiourée pure.

Après retour à la température ambiante on verse le mélange réactionnel dans 500 ml environ d'éther éthylique légèrement refroidi (0°C) et séché au préalable sur chlorure de calcium. On laisse le sel de thiouronium précipiter en refroidissant à -15°C(note). Plus la durée de ce refroissement est longue, plusieurs jours, meilleur est le rendement en sel cristallisé.

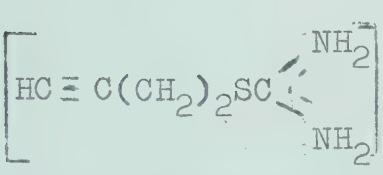
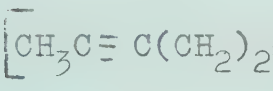
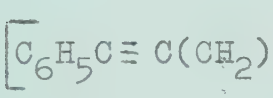
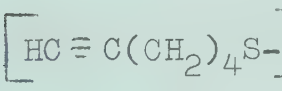
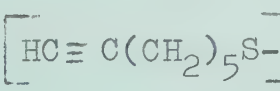
Après filtration sur Bûchner est plusieurs lavages à l'éther séché, on sèche le sel sous une source de chaleur.

Note : Si le sel de thiouronium ne précipite pas mais se présente sous forme d'huile visqueuse, on redissout celle-ci dans un peu d'alcool anhydre que l'on verse dans une quantité d'éther séché telle que l'huile soit à la limite de sa solubilité dans la solution obtenue (apparition d'un louche permanent). Puis on refroidit de nouveau plusieurs fois à -15°C.

Si le sel n'est vraiment pas cristallisable on enlève les impuretés légères en faisant un vide de l'ordre de 10^{-2} mm de Hg et en chauffant légèrement au bain marie. L'huile ou la pâte ainsi obtenue peut servir à préparer les thiols correspondants.

La plupart de ces sels de thiouronium étant très hydroscopiques, il est difficile et parfois impossible de les recristalliser dans un mélange éthanol-éther . Certains points de fusion indiqués par un astérique concernent donc des sels non recristallisés.

Litt : (254a)**, (138b)**, (270)**

Sels de thiouronium	Point de fusion (note)	Analyse (C, N, H)	R^{dt} en %
	87/ 88°C *	Calc: 28,7 13,4 4,3 Tr : 26,25 16,2 4,2	85
	97/ 98°C	Calc: 32,3 12,6 4,9 Tr : 32,3 12,6 5,0	98
	108/ 110°C *		74
	134°C	Calc: 32,3 12,6 4,9 Tr : 32,3 12,7 5,0	90
	73°C	Calc: 28,3 11,0 4,3 Tr : 28,2 11,1 4,3	80
	86°C	Calc: 30,0 11,7 4,6 Tr : 30,0 11,7 4,6	98
	127°C	Calc: 40,5 15,8 6,2 Tr : 40,4 15,4 6,2	80
	125°C	Calc: 43,4 14,6 6,7 Tr : 42,3 14,7 6,7	90
	120°C	Calc: 46,3 13,6 7,2 Tr : 43,7 13,2 7,1	90

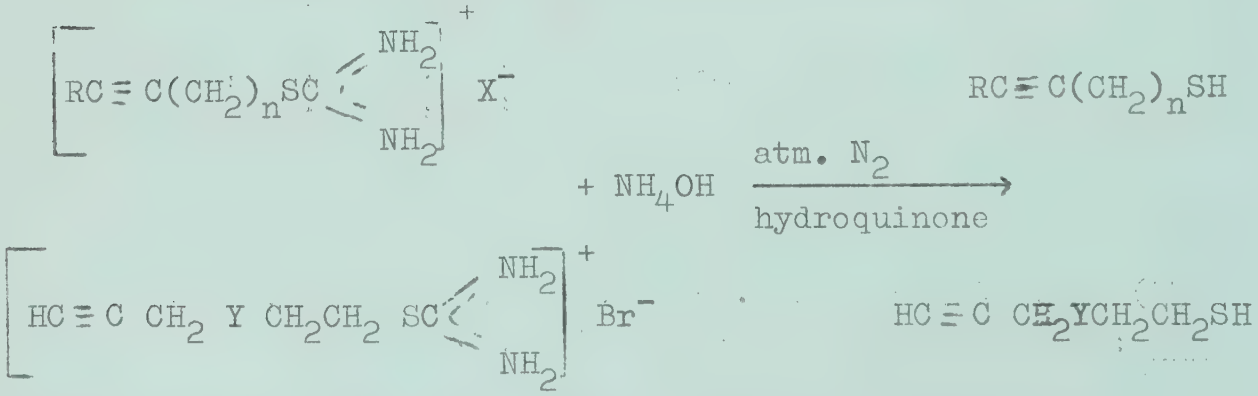
(270) E. HORNING - Org. Synth. Coll. III, 1955, 363.

Note : point de fusion pris au Büchi.

$[HC\equiv C(CH_2)_6S-]^+ Cl^-$	100/ 105°C *	Calc : 48,6 12,7 7,75 Tr : 44,1 12,8 7,56	60
$[HC\equiv C(CH_2)_7S-]^+ Cl^-$	58°C *	Calc : 51,8 11,1 8,1 Tr : 47,7 13,4 7,9	90
$[CH_3C\equiv C(CH_2)_3S-]^+ Cl^-$	115°C	Calc : 43,4 14,6 6,7 Tr : 43,2 14,6 6,5	70
$[CH_3C\equiv C(CH_2)_4S-]^+ Cl^-$	87°C *	Calc : 46,3 13,6 7,2 Tr : 39,2 15,7 6,9	71
$[CH_3C\equiv C(CH_2)_5S-]^+ Cl^-$	110°C	Calc : 48,6 12,7 7,7 Tr : 47,6 12,8 7,7	80
$[C_6H_5C\equiv C(CH_2)_3S-]^+ Cl^-$	126°C	Calc : 56,3 11,0 5,9 Tr : 55,3 11,0 5,9	80
$[C_6H_5C\equiv C(CH_2)_4S-]^+ Cl^-$	72°C *	Calc : 57,8 10,4 6,3 Tr : 54,5 11,8 6,2	90
$[C_6H_5C\equiv C(CH_2)_5S-]^+ Cl^-$	130°C	Calc : 59,6 9,5 6,7 Tr : 58,4 9,8 7,0	99

Certains points de fusion et certaines analyses sont erronées d'une part parceque ces sels de thiouronium sont très hydroscopiques et d'autre part parcequ'il est difficile d'éliminer complètement la thiourée même par recristallisation.

A-4.3. Préparation des thiols acétyléniques



Y = O, S ; R = H, CH_3, C_6H_5 , n = 2, 3, 4, 5, 6, 7.

Cette manipulation doit s'effectuer sous une hotte bien ventilée à cause des odeurs.

0,1 mole de sel de thiouronium, sous atmosphère d'azote, avec 1 g d'hydroquinone sont dissous en agitant dans 20 ml d'ammoniaque 35 % (plus l'ammoniaque est concentré, meilleur est le rendement).

On maintient le mélange réactionnel entre 40 et 45°C pendant quatre heures avec l'agitation. Il se forme alors deux phases translucides, le thiol surnageant généralement.

Lorsque R = H, Méthylepour n=2 il ne faut pas chauffer à plus de 30°C si on veut éviter la polymérisation et la cyclisation nucléophile du thiol formé.

Lorsque n>4, la température de la réaction peut être élevée jusqu'à 60°C à l'aide d'un bain marie.

Après refroidissement, on décante. A la phase organique si elle se sépare mal, on ajoute un peu d'éther. Après un lavage avec 2ml d'acide chlorhydrique dilué à 10 %, on sèche sur sulfate de magnésium avec un peu d'hydroquinone pendant trois heures environ. On distille ensuite sur Vigreux en présence d'hydroquinone, sous atmosphère d'azote à une pression telle que le point d'ébullition du thiol soit inférieur à 50°C ou dans le cas où R = phényle reste le plus bas possible.

Le thiol est receuilli dans un ballon refroidi par de la glace. Il peut être conservé sur hydroquinone au réfrigérateur toutefois après quarante huit heures on observe un début de polymérisation. Il est plus prudent de l'utiliser immédiatemnt ou de le mettre en solution très diluée pendant vingt quatre heures si nécessaire. Les mesures physiques ou les spectres infrarouge, ultraviolet et de R.M.N. doivent être faits rapidement sur le thiol pur ou en solution fraîchement préparée (R.M.N. dans CCl_4, UV dans n Hexane ou éthanol).

Note : si le sel de thiouronium n'est pas cristallisable, on hydrolyse directement l'huile brute. C'est en particulier le cas pour l'heptyne-4 thiol-1. Le chloro-1 heptyne-4 a été préparé d'après le mode expérimental décrit par NEWMAN et WOTIZ (179)

$C_2H_5C\equiv C(CH_2)_3Cl$	Eb_{18} : 64°C Eb_{50} : 83-84°C	n_D^{27} : 1,4528
Litt. (179)	Eb_{760} : 163-165°C	n_D^{25} : 1,4540

$HC\equiv C(CH_2)_2SH$	Eb_{12} : 23°C	n_D^{21}: 1,4950	R^{dt} : 50 %
$HC\equiv C(CH_2)_3SH$	Eb_{15} : 41°C	n_D^{20}: 1,4875	R^{dt} : $X^- = Br^-$: 78 % $X^- = Cl^-$: 70 %
$HC\equiv C(CH_2)_4SH$	Eb_{13} : 58°C	n_D^{20}: 1,4870	R^{dt} : 80 %
$HC\equiv C(CH_2)_5SH$	$Eb_{0,5}$: 41°C	n_D^{20}: 1,4870	R^{dt} : 68 %
$HC\equiv C(CH_2)_6SH$	$Eb_{0,3}$: 45°C	n_D^{15}: 1,4850	R^{dt} : 80 %
$HC\equiv C(CH_2)_7SH$	$Eb_{0,2}$: 54°C	n_D^{25}: 1,4770	R^{dt} : 80 %
$CH_3C\equiv C(CH_2)_2SH$	Eb_{14} : 47°C	n_D^{20}: 1,5010	R^{dt} : 60 %
$CH_3C\equiv C(CH_2)_3SH$	Eb_3 : 47°C	n_D^{20}: 1,4935	R^{dt} : 50 %
$CH_3C\equiv C(CH_2)_4SH$	Eb_2 : 60°C	n_D^{20}: 1,4995	R^{dt} : 60 %
$CH_3C\equiv C(CH_2)_5SH$	$Eb_{0,03}$:41°C	n_D^{20}: 1,4895	R^{dt} : 65 %
$C_2H_5C\equiv C(CH_2)_3SH$	Eb_2 : 44°C	n_D^{26}: 1,4910	R^{dt} : 12 % à partir du chlorure.
$C_6H_5C\equiv C(CH_2)_2SH$	$Eb_{0,2}$: 92°C	n_D^{22}: 1,6012	R^{dt} : 40 %
$C_6H_5C\equiv C(CH_2)_3SH$	$Eb_{0,05}$:90°C	n_D^{25}: 1,6185	R^{dt} : 61 %
$C_6H_5C\equiv C(CH_2)_4SH$	$Eb_{0,01}$:95°C	n_D^{22}: 1,5930	R^{dt} : 66 %
$C_6H_5C\equiv C(CH_2)_5SH$	$Eb_{0,2}$:117°C	n_D^{22}: 1,5750	R^{dt} : 65 %
$HC\equiv CCH_2OCH_2CH_2SH$	Eb_4 : 42°C	n_D^{25}: 1,4939	R^{dt} : 72 %
$HC\equiv CCH_2SCH_2CH_2SH$	$Eb_{0,4}$: 45°C	n_D^{24}: 1,5610	R^{dt} : 62 %

Le spectre infrarouge de chacun de ces thiols a été enregistré. Tous présentent les bandes caractéristiques de la fonction thiol et de la triple liaison acétylénique.

Les spectres I.R. et de R.M.N. des thiols $RC \equiv C(CH_2)_3SH$ avec R = H, CH_3, C_6H_5 sont dans l'appendice avec les numéros respectifs : 18, 21, 19, de même ceux de $C_6H_5C \equiv C(CH_2)_4SH$ (19), $HC \equiv CCH_2SCH_2CH_2SH$ (20) et $HC \equiv CCH_2\underset{nC_4H_9}{N}CH_2CH_2SH$ (20).

Ces thiols acétyléniques étant particulièrement instable à l'état pur, l'analyse élémentaire ne donne pas de résultats concordant avec précision.

		C	H
$HC \equiv C(CH_2)_3SH$	Calc	60	8
	Tr	56,5	8
$HC \equiv C(CH_2)_4SH$	Calc	63	8,8
	Tr	61,2	8,6
$HC \equiv C(CH_2)_5SH$	Calc	65,5	9,3
	Tr	64,7	9,3

A-4.4. Disulfures acétyléniques[271]**

$$HC \equiv C(CH_2)_nCl + Na_2S_2O_3, 5H_2O \xrightarrow[\Delta]{H_2O,EtOH} \xrightarrow{KOH} HC \equiv C(CH_2)_nS-_2$$

n = 3, 4.

A une solution de 50 g (0,2 mole) de thiosulfate de sodium dissous dans 100 ml d'eau et 100 ml d'éthanol, chauffée à reflux, on ajoute goutte à goutte, en agitant 0,17 mole de chlorure.

On continue le reflux pendant quatre heures avec l'agitation ; puis en maintenant un léger chauffage (50-60°C)

(271) - Q. DECKER et H. POST - J. Org. Chem., 1957, 23, 145.
- R. STUTZ et R. SCHRINER - J. Am. Chem. Soc., 1933, 55, 1242.

on additionne en une heure 28 g (0,5 mole) de potasse dans 50 ml d'eau. On évapore l'alcool et on extrait avec de l'éther le résidu restant dilué dans un peu d'eau si nécessaire.

Les phases éthérées sont mises à sécher sur sulfate de magnésium. Après avoir évaporé l'éther, on distille sur Vigreux le chlorure restant puis le disulfure.

$(HC\equiv C(CH_2)_3S-)_2$ $Eb_{0,2}$: 98°C n_D^{20} : 1,5333 R^{dt} : 34 %

I.R., R.M.N., U.V. voir appendice n° 22.

$(HC\equiv C(CH_2)_4S-)_2$ $Eb_{0,1}$: 115°C n_D^{20} : 1,5300 R^{dt} : 12 %

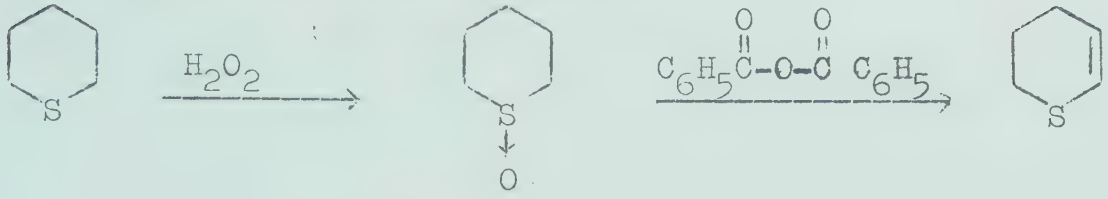
I.R. : 3300, 2960-2860, 2110, 730, 550, 540, 510-500 cm^{-1}.

- o O o -

B - PREPARATION DE CYCLES SULFURES ETHYLENIQUES

B-1. PREPARATION DU THIACYCLOHEXENE-2

B-1.1. A partir du thiacyclohexane(note)



A 7 g de thiacyclohexane dans un tricols de 50 ml équipé d'une bonne agitation, on ajoute goutte à goutte 9 g d'eau oxygénée 30 %, en refroidissant le mélange réactionnel avec un bain de glace et en agitant convenablement (attention le thiacyclohexane se solidifie à 6°C environ). L'agitation est poursuivie pendant une heure environ jusqu'à obtention d'un mélange homogène.

On laisse reposer à la température ambiante pendant une nuit. On vérifie qu'il ne reste plus d'eau oxygénée. L'eau formée est ensuite enlevée sous pression réduite puis le résidu restant est distillé.

Eb_{14} : 124-125°C R^{dt} : 70 %

Litt. (186) (210) Eb_{15} : 127-128°C

Avec le même montage que précédemment on ajoute 13g d'anhydride benzoïque à 6 g de pentaméthylène sulfoxide dans 9 g de benzène anhydre. Le mélange agité est chauffé à reflux douze heures environ.

Après évaporation du benzène à la pression atmosphérique, on distille le thiacyclohexène-2. On le redistille sur une petite colonne à remplissage pour éliminer les traces de benzène.

Note : Nous remercions le Docteur M.P.CROZET qui a effectué cette préparation dans le cadre de son étude d'hétérocyclisation radicalaire de thiols éthyléniques (Thèse de Spécialité, MARSEILLE 1966).

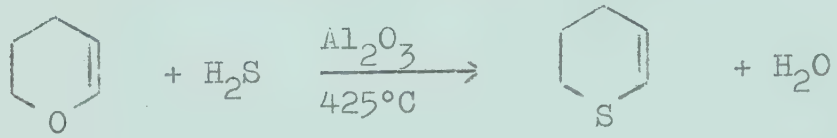
Eb_{760} : 143-145°C n_D^{25} : 1,5381 R^{dt} : 50 %

I.R., R.M.N., U.V. : voir appendice n° 7.

Litt. (186-b) Eb_{760} : 143-144°C n_D^{25} : 1,5360

(186-a)* Eb_{760} : 142°C n_D^{25} : 1,5330

B-1.2. A partir du dihydro-2,3 pyranne (186-a)



Un tube de verre Pyrex de 24 mm de diamètre, rempli sur 48 cm de sa longueur avec de l'alumine activée, est inclinée à 10° de l'horizontale et maintenu à 425°C par un four électrique.

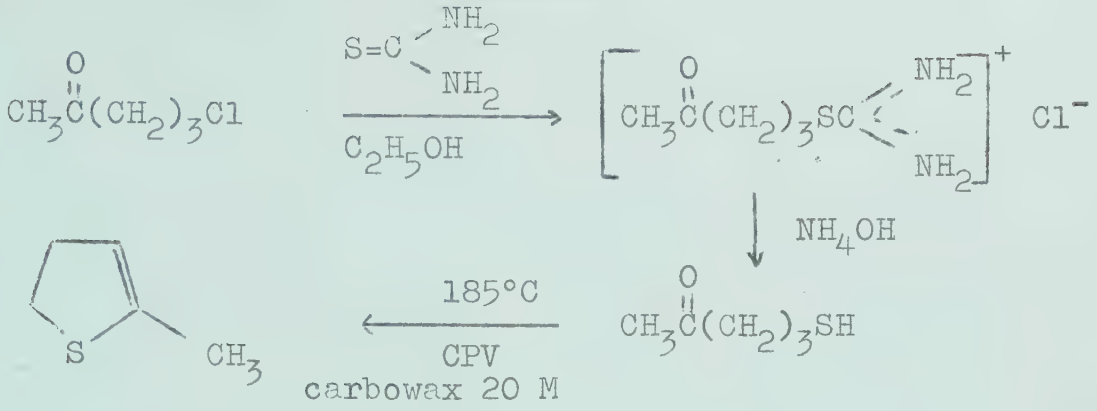
L'ensemble du dispositif est installé sous une hotte bien ventilée.

45 g de dihydro-2,3 pyranne entraîné par un léger courant d'hydrogène sulfuré sont passés sur l'alumine en quatre heures. Les produits receuillis qui se séparent en deux phases sont additionnés de sulfate de magnésium anhydre. La phase supérieure extraite trois fois avec une solution de soude 10 %, lavée à l'eau et séchée sur carbonate de potassium, est distillée sur Vigreux ; entre 138 et 140°C, on receuille 20 g de produits que l'on redistille sur une petite colonne à remplissage.

Eb_{760} : 142-144°C

Cette fraction de distillation est d'après la chromatographie en phase gazeuse (Carbowax 20 M, 160°C, débit : 2 ml/s), un mélange de plusieurs composés, le produit majeur étant le thiacyclohèxène-2 que l'on isole par chromatographie préparative.

B-2. METHYL-2 THIACYCLOPENTENE-2



La pentanone-4 thiol-1 est facilement accessible à partir de la chloro-1 pentanone-4 commerciale par l'intermédiaire de son sel de thiouronium (voir § A-4.3 pour la préparation du thiol et § A-4.2 pour la préparation du sel de thiouronium).

Sel de thiouronium : Point de fusion : 138°C R^{dt} : 61 %

Analyse :	C	N	H
Calc. :	36,8	14,3	6,56
Tr :	36,7	14,1	6,50

thiol : Eb_{18} : 75°C n_D^{20} : 1,5160 R^{dt} : 30 %

Lorsque nous avons injecté ce thiol en chromatographie en phase gazeuse sur Carbowax 20 M à 185°C (débit 1 ml/s) nous avons constaté l'apparition de plusieurs pics avant le pic principal du thiol. Le produit correspondant au premier de ces pics a été isolé en chromatographie préparative dans les mêmes conditions et ensuite distillé sur Vigreux (Eb_{15} : 36-38°C, n_D^{25} : 1,5071).

Les spectres infrarouge, ultraviolet et de résonance magnétique nucléaire (appendice n° 5) permettent d'attribuer sans ambiguïté à ce composé la structure du méthyl-2 thiacyclopentène-2.

Par ailleurs, il a le même temps de rétention qu'un des produits obtenu par cyclisation du pentyne-4 thiol-1 sur plusieurs colonnes chromatographiques de polarité différente.

Ce composé s'oxydant très rapidement, son analyse élémentaire ne donne pas de résultats concordants.

Litt.: (185)* Eb_{745} : 129-130°C n_D^{20} : 1,5073
(272)* I.R.

- o O o -

(272) R. ABRAHAM, W. THOMAS et R. SCHEPPARD - Chem. Comm., 1965, (3) 43 et J. Chem. Soc. Phys. Org. 1966,(2) 127.

C - CYCLISATIONS DE THIOLS ET DE DISULFURES ACETYLENIQUES

C-1. CYCLISATIONS RADICALAIRES

Après la présentation des principaux montages d'irradiation ultraviolette dont nous nous sommes servi, nous décrivons sommairement chacun de nos essais numérotés. Lorsque plusieurs expériences, effectuées sur un même thiol, conduisent aux mêmes produits de cyclisation, l'élucidation de leur structure n'est présentée qu'à la suite du premier essai.

Dans le cas du pentyne-4 thiol-1, nous avons préparé des échantillons authentiques de thiacyclohexène-2 (voir appendice n° 7) et de méthyl-2 thiacyclopentène-2 (voir appendice n° 5)(cf. § III-2.5. et B). Le méthylène-2 thiacyclopentane a été isolé et authentifié après la cyclisation nucléophile du pentyne-4 thiol-1 (cf. § III-1.2 et C-2.1)(voir appendice n°1) Nous avons constaté que par injection d'un échantillon authentifié de cet hétérocycle en CPV sur carbowax 20 M et sur SE 30% (160°C - 2 ml/s) nous recueillons à la sortie du chromatographe du méthyl-2 thiacyclopentène-2 (I.R. - R.M.N.).

Les solvants n-Pentane, n-Hexane, Cyclohexane, benzène et acétone ont été séchés et redistillés.

Les points d'ébullition des fractions "A" et "B" de distillation sur Vigreux sont souvent approximatifs car une surchauffe importante est nécessaire pour isoler convenablement ces produits mélangés aux polymères.

La composition de la fraction de distillation "A" a été le plus souvent déterminée par CPV, I.R., R.M.N. et analyse élémentaire. En C.P.V., les volumes de rétention de chacun des constituants ont été comparés à ceux d'échantillons authentiques ou authentifiés après isolement en C.P.V. préparative et analyse spectrale. La précision des pourcentages obtenus par C.P.V. est de l'ordre de 5 % avec les appareils Aerograph A 700 et 90 P (détecteur à conductibilité thermique) dans les conditions où nous les avons utilisés. Cette précision a été estimée par injection de mélange dont les proportions des constituants étaient connues (voir par exemple fig. 8).

L'étude de la fraction de distillation "B" résultant de la cyclisation de certains thiols acétyléniques est regroupée au paragraphe C-1.3 (p.385) après la description des cyclisations radicalaires et l'identification des composés constituant la fraction "A".

Les essais de cyclisation de disulfures se trouvent aux paragraphes C-1.2.2. (p.358) et C-1.2.9 (p. 370).

Les bandes infrarouge caractéristiques des hydrogène éthyléniques et des doubles liaisons sont soulignées.

C-1.1 Description des principaux montages d'irradiation

Ces montages d'irradiation ont été adaptés de façon à donner le maximum d'efficacité à la source lumineuse. On peut procéder soit par irradiation intérieure, la lampe longeant dans le milieu réactionnel, soit par irradiation extérieure. Dans les deux cas il y a possibilité soit de filtrer la lumière avec un filtre Pyrex, soit d'opérer avec des manchons ou des récipients en quartz qui laissent passer toutes les radiations.

En outre, ces montages doivent permettre une addition à haute dilution, une agitation mécanique du milieu irradié et un bullage d'azote. Chacune des lampes à vapeur de mercure a nécessité un montage approprié pour les irradiations intérieures.

C-1.1.1. Irradiation avec la lampe à haute pression HANAU TQ 81 (70 W)

a) Irradiation plongeante dans le milieu réactionnel.

C'est ce procédé que nous avons le plus souvent utilisé car la lampe TQ 81 est conçue pour ce type d'irradiation. Le brûleur de cette lampe est en quartz, le manchon qui le protège soit en quartz soit en Pyrex.

Deux montages ont été adaptés pour pouvoir opérer à

haute dilution.

- Montage 1 (M_1) fig. 14 (fin §).

La source lumineuse se trouve plongée au milieu d'une calotte sphérique qui peut contenir 200 ml de liquide environ. Elle est refroidie par un serpentin (s) dans lequel circule un réfrigérant (eau, air, ou prevenant d'un bain thermorégulé). L'agitation du liquide s'effectue grâce à un barreau aimanté. La température est contrôlée à l'aide d'un "doigt" plongeant dans la solution (t). Un plongeur latéral permet d'effectuer un bullage d'azote (N_2). Une autre tubulure latérale sert, le cas échéant à faire des rélèvements. Le haut de ce réacteur se présente sous la forme d'un chandelier à trois rodages sur lesquels s'adaptent la "tête à haute dilution" (hd) et la lampe (l).

Le bruleur de la lampe, même réfrigéré par un courant d'eau, dégage assez de chaleur pour assurer le reflux du n-Pentane (36°C).

- Montage 2 (M_2) fig. 15 (fin §).

La lampe TQ 81, est placée dans une enveloppe en quartz dans laquelle on fait passer de l'eau (d). Lorsque l'on opère à reflux du n-Pentane, cette eau, thermorégulée à 40°C environ, circule grâce à une pompe.

Le bullage d'azote (N_2), assuré au bas du réacteur par l'intermédiaire d'un verre frité, sert aussi à homogénéiser le liquide irradié. Ce montage permet d'opérer avec une plus grande quantité de liquide (jusqu'à 2 l).

b) Irradiation extérieure au milieu réactionnel.

Deux montages ont été expérimentés répondant à deux objectifs différents qui sont l'un d'opérer à haute dilution entre 0 et 100°C et l'autre d'utiliser la lampe à vapeur de mercure en dessous de 0°C.

- Montage 3 (M_3) fig. 16 (fin §)

La solution à irradier est contenue dans un ballon en Pyrex. Elle est parcourue par un courant d'azote (N_2) et chauffée à reflux par immersion dans un bain d'eau thermorégulée. Elle est irradiée à l'extérieur du ballon par deux lampes TQ 81. Ces lampes sont placées diamétralement opposées, à ras des parois du ballon, les brûleurs (b) se trouvent en dessous du niveau du liquide. Les deux lampes sont aussi immergées dans le bain thermorégulé.

- Montage 4 (M_4) fig. 17 (fin §)

Ce montage d'irradiation extérieure permet d'opérer à des températures inférieures à 0°C. Il est difficile à cette température de faire une addition à haute dilution. Toutefois, la partie du réacteur qui contient le liquide a été conçue pour recevoir un volume important de liquide (800 ml). Dans l'enveloppe en quartz (d) qui entoure le manchon de la lampe circule de l'eau de manière à éviter que le brûleur de mercure soit refroidi.

La solution à irradier est parcourue par un bullage d'azote (N_2) qui sert aussi à l'homogénéiser. Elle est refroidie par immersion soit dans un bain froid thermorégulé soit dans un dewar (r) contenant un mélange carboglace-alcool.

C-1.1.2 Irradiation avec la lampe à haute pression HANAU TQ 150 (150 W)

Nous avons toujours procédé par irradiation intérieure car cette lampe est conçue pour ce type d'irradiation.

Nous avons utilisé deux montages : un pour la haute dilution et un second pour irradier plus fortement un faible volume.

- Montage 5 (M_5) fig. 18 (fin §)

La lampe irradiante est refroidie par une circulation d'eau dans le système à double enveloppe (d) en quartz. Sur la figure, la lampe est une lampe HANAU TNN 15/32. La so-

lution est plongée dans un bain d'eau thermorégulé . Elle est parcourue par un bullage d'azote et agitée à l'aide d'un barreau aimanté.

Le ballon peut contenir 3 l. de liquide.

- Montage 6 (M_6) fig. 19 (fin §)

Pour les irradiations sans haute dilution, nous avons utilisé un réacteur sur lequel on peut adapter les lampes HANAU TQ 150 et TNN 15/32.

Ce réacteur, d'un volume plus petit, permet d'une part de faire des prélèvements en cours d'irradiation et d'autre part de maintenir la solution irradiée à une température fixe entre 0 et 100°C par immersion dans un bain d'eau thermorégulé .

C-1.1.3 Irradiation avec la lampe à basse pression HANAU TNN 15/32

Nous nous sommes servis avec cette lampe des montages M_5 et M_6 précédemment décrits. Cette lampe a les mêmes dimensions que la lampe TQ 150.

Elle est refroidie par le même système réfrigérant.

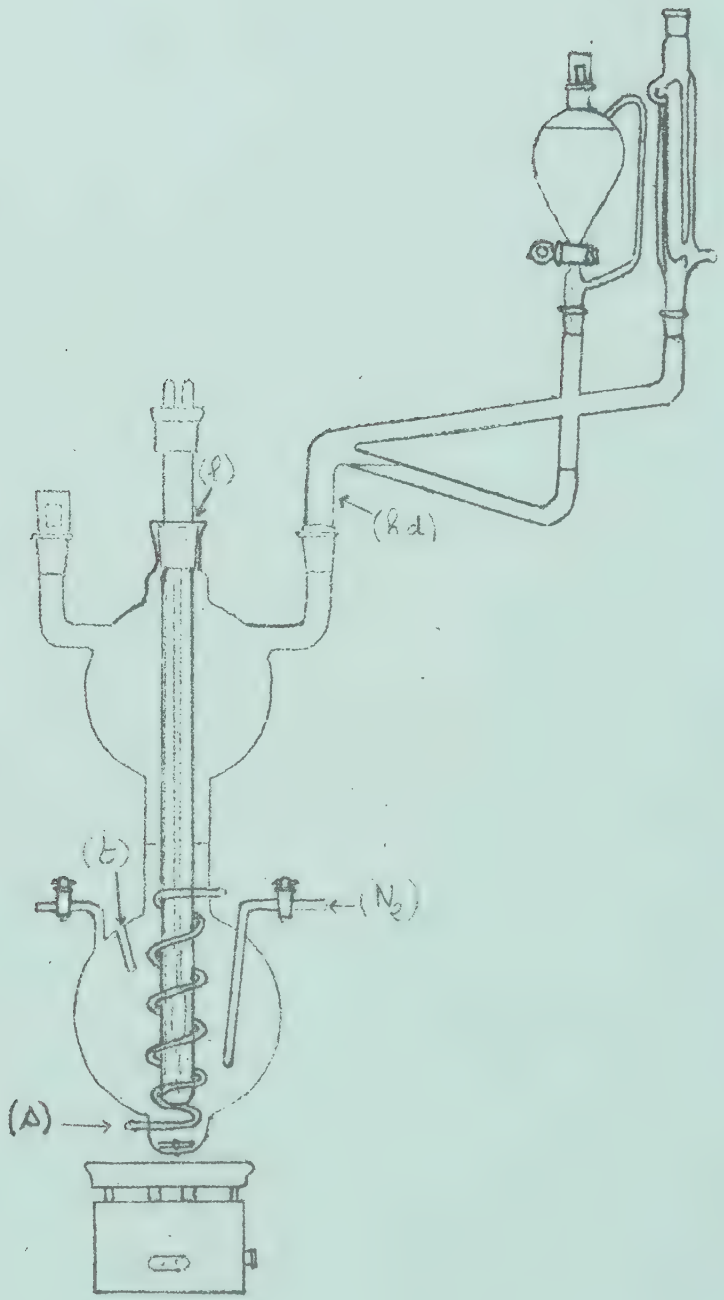


Fig. 14 : M_1, montage d'irradiation avec la lampe TQ 81

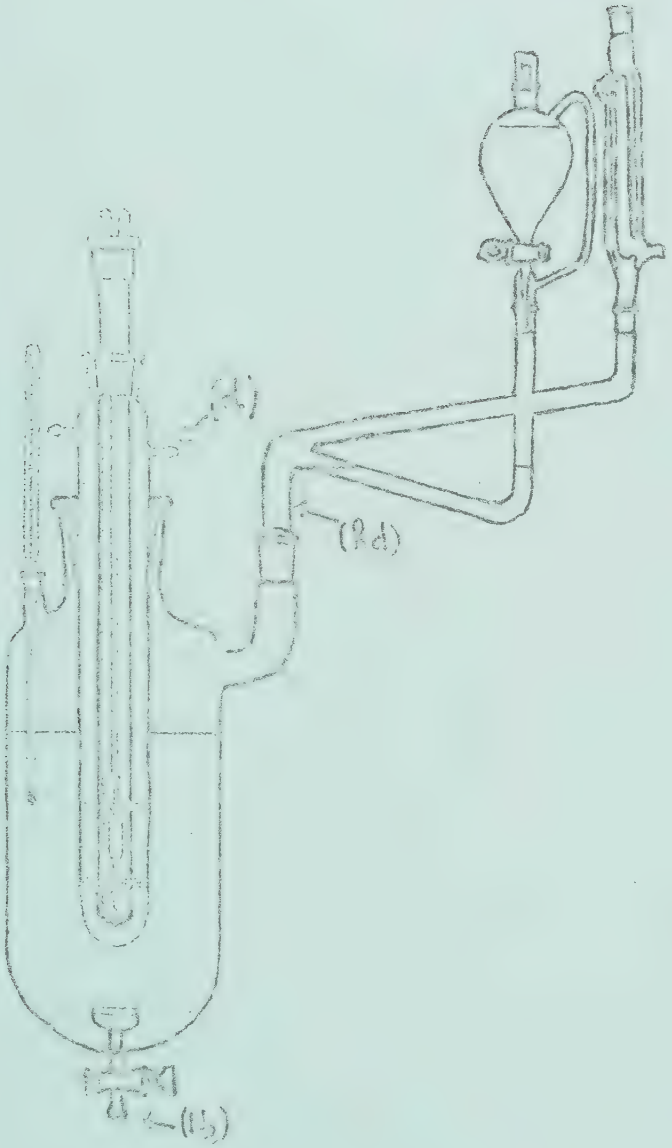


Fig. 19 : M_2, montage d'irradiation avec lampe TQ 81

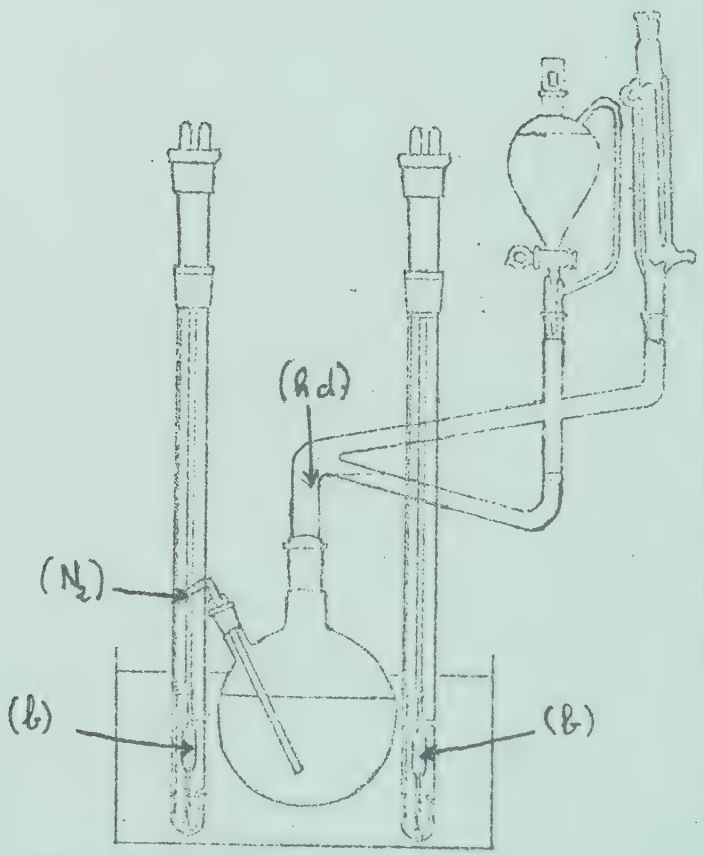


Fig. 16 : M_3, montage d'irradiation extérieure avec deux lampes TQ 81.

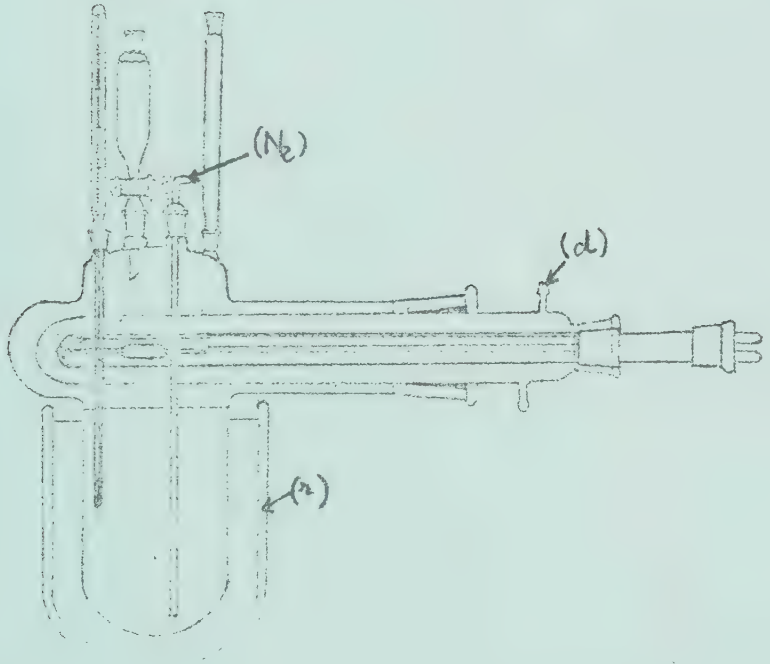


Fig. 17 : M_4, montage d'irradiation extérieure à basse température.

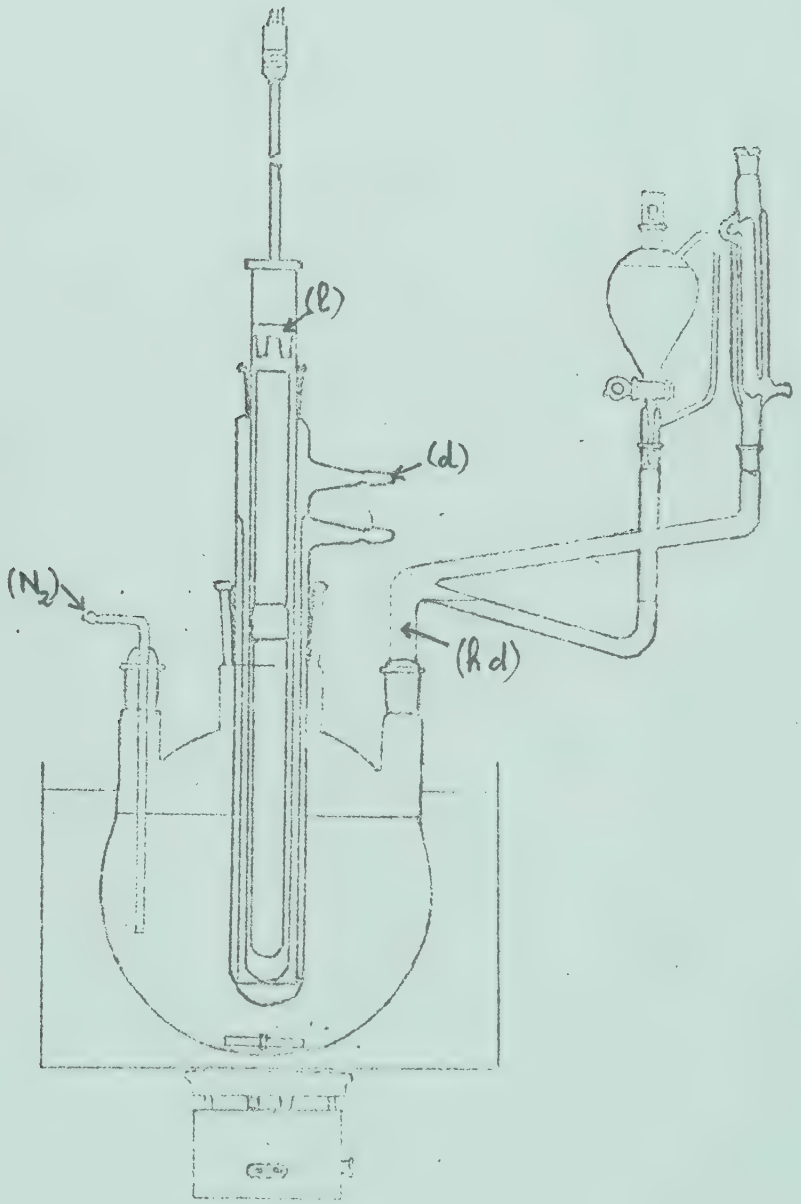


Fig. 18 : M_5, montage d'irradiation à haute dilution avec les lampes TQ 150 et TNN 15/32.

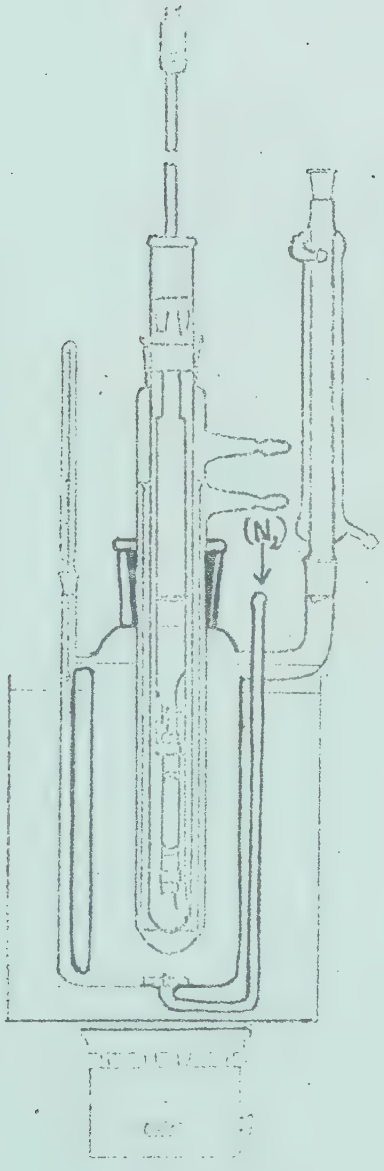


Fig. 19 : M_6, montage d'irradiation sans haute dilution avec les lampes TQ 150 et TNN 15/32.

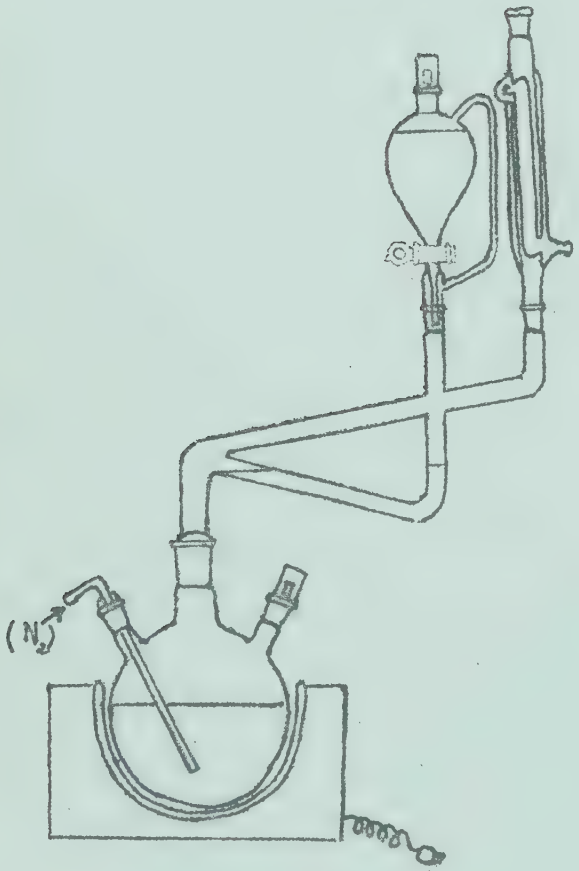


Fig. 20 : Montage pour cyclisation avec le peroxyde de benzoyle.

C-1.2. Description des cyclisations radicalaires

C-1.2.1. Pentyne-4 thiol-1 (spectres I.R., R.M.N., appendice n° 18)

Les caractéristiques spectrométriques des cycles obtenus sont décrites et comparées au paragraphe III-5.

Essai n° 1 : peroxyde de benzoyle (81°C)

7,3 g de thiol (n_D^{22} = 1,4970) dans un litre de cyclohexane distillé ont été additionnés en dix heures par l'intermédiaire d'une tête à haute dilution à 500 ml de cyclohexane distillé. Le mélange réactionnel chauffé à reflux, est parcouru par un bullage d'azote pendant que l'on additionne simultanément 8 g de peroxyde de benzoyle (1 pincée par demi-heure pendant les dix heures). Le montage expérimental est dessiné à la page précédente Fig. 20.

Après ces additions, le reflux a été maintenu vingt quatre heures. Le solvant a été distillé partiellement sur une grande colonne à remplissage de tantale. La solution restante (100 ml environ) a été lavée avec une solution légèrement acide de sulfate ferreux puis avec une solution de bicarbonate de sodium et enfin à l'eau. Elle a été séchée sur sulfate de sodium. Le cyclohexane restant a été distillé sur une petite colonne Dufton. Le résidu a été ensuite distillé sous vide. On recueille 1,77 g de produit (24 %) (Eb_{21} = 44°C , n_D^{22} = 1,5210). Il reste 4,08 g de polymères indistillables (56 %).

La fraction distillée, d'après sa CPV sur Carbowax 20 M (160°C - 2 ml/s), contient trois composés dans les proportions respectives de 25, 10 et 65 %. Ils correspondent, après injection d'échantillons authentiques, respectivement au méthyl-2 thiacyclopentène-2, pentyne-4 thiol-1 et thiacyclohéxène-2.

Le spectre infrarouge de cette fraction distillée présente des bandes de ces trois composés. Les plus intenses sont celles du thiacyclohéxène-2 (3020, 1605, 1280, 1130,

955, 940, 845, 830, 740, 680, 635 cm^{-1}) auxquelles viennent s'ajouter les bandes à (3300, 2550, 2110, 630 cm^{-1}) du pentyne-4 thiol-1 et celles à 1380, 1180, 900, 760 cm^{-1} du méthyl-2 thiacyclopentène-2.

Les analyses élémentaires et les données spectrométriques (I.R., U.V., R.M.N., S.M.) de ces deux hétérocycles sont décrites au paragraphe III-5.

Un second essai, avec moins de thiol, nous a donné un résultat semblable.

Essai n° 2 : M_5 - Irradiation avec la lampe basse pression TNN 15/32 (36°C)

2,45 g de thiol (n_D^{20} = 1,4875) dans 200 ml de n-Pentane ont été additionnés à haute dilution pendant sept heures à deux litres de n-Pentane. La solution irradiée est parcourue par un bullage d'azote (M_5).

L'irradiation a duré au total vingt et quatre heures.

Le n-Pentane a été distillé sur une colonne Dufton en présence d'hydroquinone.

La distillation du liquide restant donne :

Fraction A :	1,05 g	42 %	Eb_{15} = 40-42°C
Fraction B :	0,55 g	22 %	$Eb_{0,2}$ = 105-120°C (IR)
Fraction C :	0,41 g	17 %	indistillables.

La fraction A, d'après la C.P.V. sur Carbowax 20 M (135°C - 1 ml/s) et sur S.E. 30 % (135°C - 1 ml/s), contient trois composés dans les proportions respectives de 25, 10 et 65 %. Après isolation en C.P.V. préparative du premier et du dernier pic, les spectres I.R. de chacun de ces composés sont superposables respectivement à ceux du méthyl-2 thiacyclopentène-2 (25 %) et du thiacyclohéxène-2 (65 %). Le second pic correspond au volume de rétention du pentyne-4 thiol-1 (10 %).

Le spectre infrarouge de la fraction A présente bien les bandes caractéristiques de ces trois composés.

Essai n° 3 : M_1 - TQ 81 - 36°C

5,5g de thiol (n_D^{20} = 1,4918) dans 200 ml de n-Pentane ont été additionnés pendant huit heures à haute dilution à 250 ml de n-Pentane, irradiés et parcourus par un bullage d'azote. La lampe sur laquelle se forme un dépôt opaque au niveau du brûleur a été nettoyée toutes les deux heures.

L'irradiation a duré au total dix huit heures.

On recueille par distillation après avoir évaporé le n-Pentane :

Fraction A :	2,75 g	50 %	Eb_{17} = 46°C n_D^{20} = 1,5382
Fraction B :	0,7 g	12 %	$Eb_{0,2}$ = 110-115°C (IR)
Fraction C :	1,18 g	21 %	indistillables

D'après son spectre I.R. et sa C.P.V. sur Carbowax 20 M (135°C - 1 ml/s), la fraction A est composée de méthylène-2 thiacyclopentane (10 %) de thiacyclohexène-2 (90 %) et de traces de pentyne-4 thiol-1.

L'identification du méthylène-2 thiacyclopentane est décrite au paragraphe III-5. (Fraction B : voir § C-1.3.1)

Essai n° 4 : M_2 - TQ 81 - 36°C

6,2 g de thiol (n_D^{25} = 1,4910) dans un litre de n-Pentane ont été additionnés à haute dilution pendant vingt heures à 500 ml de n-Pentane, irradiés et parcourus par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré au total trente heures.

Après avoir distillé le n-Pentane sur Dufton, on recueille par distillation sous vide :

Fraction A :	2,3 g	39 %	Eb_{11} = 37°C
Fraction B :	0,15 g	3 %	$Eb_{0,05}$ = 82°C
Fraction C :	1,80 g	30 %	indistillables

D'après son spectre I.R. et sa C.P.V. sur Carbowax

20 M (140°C - 1 ml/s), la fraction A est composée essentiellement de thiacyclohexène-2 (95 %) et de méthylène-2 thiacyclopentane (5 %).

Essai n° 5 : M_1 - TQ 81, Pyrex, 36°C

3,3 g de thiol (n_D^{20} = 1,4920) dans 200 ml de n-Pentane ont été additionnés en une heure à 250 ml de n-Pentane irradiés par une lampe TQ 81 munie d'un filtre Pyrex, et parcourus par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré au total vingt quatre heures.

Le n-Pentane a été distillé sur Dufton ; puis par distillation sous vide on recueille :

Fraction A	:	0,95 g	28 %	Eb_{12} = 31°C
Fraction B	:	1 g	30 %	$Eb_{0,05}$ = 110-140°C (IR-RMN)
Fraction C	:	0,8 g	24 %	indistillables.

La fraction A, d'après son spectre I.R. et ses C.P.V. sur Carbowax 20 M, (135°C - 1 ml/s) et S.E. 30 % (130°C - 1 ml/s) est composée de 90 % de thiacyclohexène-2 et de 10 % de méthylène-2 thiacyclopentane. (Fraction B : analyse élémentaire $C_{10}H_{16}S_2$ - voir § C-1.3.1).

Essai n° 6 : M_1 - TQ 81, Pyrex, 0°C.

5,83 g de thiol (n_D^{20} = 1,4920) dans 500 ml de n-Pentane ont été irradiés pendant quarante heures à 0°C. La solution est parcourue par un bullage d'azote.

Le n-Pentane a été distillé sur Dufton en présence d'hydroquinone. Après distillation sous vide, on recueille :

Fraction A	:	2,75 g	47 %	Eb_{20} = 47°C
Fraction B	:	0,86 g	23 %	$Eb_{0,03}$ = 90-110°C (IR-RMN)
Fraction C	:	0,8 g	13 %	indistillables

La fraction A d'après son spectre I.R. et sa C.P.V. sur Carbowax 20 M (130°C - 1 ml/s) est composée uniquement de thiacyclohexène-2 avec des traces de méthylène-2 thiacyclopentane, semble-t-il. (Fraction B : voir § C-1.3.1).

Essai n° 7 : M_3 - TQ 81, Pyrex, 36°C

5,28 g de thiol (pur à plus de 98 % d'après I.R.) dans 400 ml de n-Pentane ont été additionnés à haute dilution pendant dix sept heures à 200 ml de n-Pentane, irradiés et parcourus par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré trente sept heures au total.

Après distillation sur Dufton en présence d'hydroquinone du n-Pentane, on distille sous vide la solution restante :

Fraction A	:	2,96 g	56 %	Eb_{30} = 57°C n_D^{25} = 1,5365
Fraction B	:	1,48 g	28 %	Eb_1 = 138°C (I.R.-R.M.N.)
Fraction C	:	0,34 g	7 %	indistillables

La fraction A, d'après sa CPV sur Carbowax 20 M (160°C - 1 ml/s), son spectre I.R. et les intégrations des hydrogène éthyléniques en R.M.N., contient 80 % de thiacyclohexène-2 et 20 % de méthylène-2 thiacyclopentane. Fraction B : analyse élémentaire $C_{10}H_{16}S_2$ - voir § C-1.3.1).

Essai n° 8 : M_3 - TQ 81, Pyrex, 50°C

3,22 g de thiol (pur à plus de 98 % d'après I.R.) dans 200 ml de benzène ont été additionnés en six heures à 100 ml de benzène irradiés et parcourus par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré au total trente six heures.

Après distillation, sur Dufton du benzène, on distille sous vide.

Fraction A	:	1,2 g	37 %	Eb_{12} = 38°C
Fraction B	:	0,7 g	22 %	$Eb_{0,1}$ = 110-120°C (IR, RMN)
Fraction C	:	0,5 g	15 %	indistillable

Dans la fraction A, d'après son spectre I.R. et sa C.P.V. sur Carbowax 20 M (160°C - 1 ml/s) il reste 5 % de thiol de départ. Elle est constituée en outre de méthylène-2 thiacyclopentane (15 %) et de thiacyclohexène-2 (80 %). En

R.M.N. les intégrations des hydrogène éthyléniques sont en accord avec ces proportions.

Essai n° 9 : M_5 - Irradiation avec la lampe TQ 150 - 36°C

4,14 g de thiol (n_D^{20} = 1;4875) dans 250 ml de n-Pentane ont été additionnés à haute dilution en sept heures à un litre et demi de n-Pentane, irradiés et parcourus par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré au total vingt cinq heures. On observe un dépot de polymères sur le manchon dela lampe et sur le réacteur.

Le n-Pentane a été distillé sur Dufton. Après distillation sous vide, on recueille :

Fraction A : 1,83 g 44 % Eb_{17} = 46-47°C
Fraction B : 0,43 g 11 % $Eb_{0,3}$ = 115-120°C (IR,RMN)
Fraction C : 0,75 g 17 % : Indistillable

D'après son spectre I.R. et ses CPV sur Carbowax 20M (135°C - 1 ml/s) et sur SE 30 % (135°C - 1 ml/s), la fraction A est composée de 85 % de thiacyclohexène-2 et de 15 % de méthyl-2 thiacyclopentène-2. (Fraction B : voir § C-1.3.1).

Essai n° 10 : M_6 - TQ 150 - 0°C

1,89 g de thiol (pur à plus de 98 % d'après I.R. et la cryométrie) ont été additionnés pendant six heures dans 300 ml de n-Hexane à 0°C (bullage N_2). Il se forme un dépôt de polymères sur le manchon de la lampe.

Après distillation lente de n-Hexane sur Dufton, on distille sous vide le liquide restant :

Fraction A : 0,6 g 32 % Eb_{20} = 40-41°C
Fraction B : 0,04g 2 % $Eb_{0,02}$ = 80-90°C (RMN)
Fraction C : 0,4 g 20 % indistillable

La fraction A, d'après son spectre IR et sa CPV sur Carbowax 20 M (140°C - 1 ml/s), est composée de 82 % de thiacy-

clohexène-2, de 18 % de méthyl-2 thiacyclopentène-2 et de traces de méthylène-2 thiacyclopentane. Le spectre de RMN de cette fraction présente les hydrogène éthyléniques de ces trois hétérocycles. Leurs intégrations correspondent aux proportions ci-dessus. (Fraction B : voir § C-1.3.1).

Essai n° 11 : M_6 - TQ 150 - 20°C

1,45 g de thiol (pur à plus de 98 % d'après I.R. et la cryométrie) ont été irradiés pendant six heures dans 300 ml de n-Hexane à 20°C (bullage N_2). Il se forme un dépôt de polymères sur la lampe.

Après distillation lente du n-Hexane sur Dufton, on distille sous vide :

Fraction A :	0,5 g	35 %	Eb_{20} = 40°C
Fraction B :	0,02 g	1 %	$Eb_{0,01}$ = 70-80°C
Fraction C :	0,2 g	14 %	indistillable

La fraction A, d'après sa CPV sur Carbowax 20 M (140°C - 1 ml/s) et son spectre I.R. contient 80 % de thiacyclohexène-2 et 20 % de méthyl-2 thiacyclopentène-2. En RMN les intégrations des hydrogène éthyléniques de ces hétérocycles sont dans des proportions semblables ; on note en outre la présence de traces de méthylène-2 thiacyclopentane.

Essai n° 12 : M_6 - TQ 150 - 60°C

3 g de thiol (pur à plus de 98 % d'après I.R. et la cryométrie) ont été irradiés pendant six heures dans 300 ml de n-Hexane à 60°C (bullage N_2). Il se forme un dépôt de polymères sur la lampe.

Après distillation lente de n-Hexane sur Dufton, le liquide restant a été distillé sous vide ;

Fraction A :	0,6 g	20 %	Eb_{20} = 40°C
Fraction B :	0,03 g	1 %	$Eb_{0,08}$ = 90-100°C (RMN)
Fraction C :	0,6 g	20 %	indistillable

La fraction A, d'après sa CPV sur Carbowax 20 M (140°C-1 ml/s) et son spectre I.R., est composée par 75 % de thiacyclohexène-2 et 25 % de méthyl-2 thiacyclopentène-2. Le spectre de RMN de cette fraction et en particulier les intégrations des hydrogène éthyléniques sont en accord avec ces proportions. (Fractions B : voir § C-1.3.1).

Au cours des essais n° 10, 11 et 12, nous avons suivi, par C.P.V. sur Carbowax 20 M (140°C - 1 ml/s), colonne que nous avions étalonnée avec des mélanges connus, la disparition du thiol et l'apparition des hétérocycles.

Essai n° 13 : M_1 - TQ 81, acétone, 36°C.

9,5 g de thiol (n_D^{22} = 1,4970) dans 200 ml de n-Pentane ont été additionnés à haute dilution pendant vingt heures à 250 ml de n-Pentane irradiés et parcourus par un bullage d'azote. On ajoute simultanément 3 ml d'acétone. L'irradiation a duré au total quarante heures.

Après distillation du n-Pentane, on distille sous vide :

Fraction A : 3,6 g 38 % Eb_{13} = 38°C (n_D^{22} = 1,5320)
Fraction B+C : 4,1 g 43 % non distillée, aspect visqueux

La fraction A, d'après sa CPV sur SE 30 % (130°C - 1 ml/s) et son spectre IR, contient 90 % de thiacyclohexène-2 10 % de méthylène-2 thiacyclopentane et des traces de thiol.

Essai n° 14 : M_1 - TQ 81, benzophénone, 80°C.

6,3 g de thiol (n_D^{25} = 1,4970) dans 200 ml de benzène ont été additionnés à haute dilution pendant douze heures à 250 ml de benzène, irradiés et parcourus par un bullage d'azote. On ajoute simultanément 3 g de benzophénone. L'irradiation a duré au total dix huit heures.

Le benzène a été distillé sur une colonne à remplissage en présence d'hydroquinone. Par distillation du résidu on recueille :

Fraction A : 2 g 32 % Eb_{15} = 38-40°C
Fraction B+C : 4 g 45 % par rapport au thiol + benzophénone - non distillés

La fraction A, d'après sa CPV sur SE 30 % (120°C - 2 ml/s) et son spectre IR contient 65 % de thiacyclohexène-2 35 % de méthyl-2 thiacyclopentène-2 et des traces de thiol.

La disparition du thiol a été suivie en CPV au cours de cet essai.

Essai n° 15 : M_1 - TQ 81, benzophénone, 81°C.

7,19 g de thiol (n_D^{19} = 1,4880) dans 200 ml de cyclohexane ont été additionnés à haute dilution, pendant quarante huit heures, à 250 ml de cyclohexane, irradiés et parcourus par un bullage d'azote. Similtanément on additionne petit à petit 1 g de benzophénone.

L'irradiation a duré au total soixante dix heures.

Le cyclohexane a été distillé lentement sur une colonne Dufton. Ensuite le liquide restant a été distillé sous vide :

Fraction A : 2,5 g 35 % Eb_{20} = 44-46°C
Fraction B+C : 4,3 g 52 % par rapport au thiol + benzophénone. non distillés

D'après sa CPV sur SE 30 % (125°C - 2 ml/s) la fraction A est composée essentiellement de deux produits dans les proportions respectives de 32 et 68 %.

Après leur isolement en CPV préparative, ces deux composés sont respectivement le méthyl-2 thiacyclopentène-2 et le thiacyclohexène-2 d'après leur spectre infrarouge.

En CPV préparative nous avons recueilli 0,62 g du premier et 1,17 g du second. Ces proportions correspondent à celles trouvées par CPV analytique.

Essai n° 16 : M_1 - TQ 81, acétone, 56°C

3 g de thiol (n_D^{21} = 1,4925) dans 100 ml d'acétone

ont été additionnés à haute dilution pendant sept heures à 300 ml d'acétone, irradiés et parcourus par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré au total trente heures.

Après distillation lente de l'acétone sur une colonne Dufton, on distille sous vide.

Fraction A : 0,85 g 28 % Eb_{18} = 42-44°C
Fraction B+C : il reste très peu de produit indistillable.

La fraction A, d'après ses CPV sur Carbowax 20 M (130°C - 1 ml/s) et sur SE 30 % (130°C - 1 ml/s) et son spectre IR est composée de 25 % de méthyl-2 thiacyclopentène-2 et de 75 % de thiacyclohexène-2.

Essai n° 17 : Thiol pur - TQ 81, Pyrex, Température ambiante

0,67 g de thiol (pur à plus de 98 % d'après IR) ont été irradiés dans une ampoule en Pyrex, scellée sous vide (10^{-2} mm de mercure). Cette irradiation a duré une semaine. Par distillation on recueille ensuite :

Fraction A : néant
Fraction B : 0,19 g 28 % $Eb_{0,2}$ = 110-130°C (IR,RMN)
Fraction C : 0,42 g 63 % indistillable.

On n'obtient aucun hétérocycle éthylénique sulfuré.

L'étude de la fraction B se trouve au paragraphe C-1.3.1.

Essai n° 18 : M_1 - TQ 81, 36°C, Bullage O_2

2,8 g de thiol (pur à plus de 98 % d'après IR) ont été irradiés dans 500 ml de n-Pentane, parcourus par un bullage d'oxygène.

L'irradiation a duré vingt quatre heures.

Après distillation du n-Pentane sur Dufton, on distille sous vide le résidu :

Fraction A : 0,11 g 4 % Eb_{10} = 33-35°C
Fraction B : 1 g 36 % $Eb_{0,1}$ = 95-120°C (IR,RMN)
Fraction C : 0,7 g 25 % indistillable.

La fraction A est un mélange de plusieurs produits d'après ses CPV sur Carbowax 20 M (135°C - 1 ml/s) et sur SE 30 % (135°C - 1 ml/s) et aussi d'après son spectre infrarouge. Les deux composés majeurs sont le méthyl-2 thiacyclopentène-2 et le thiacyclohexène-2 identifiés par injection d'échantillon authentique.

Les proportions respectives de chacun d'eux sont de 35 et 65 %.

L'étude de la fraction B, se trouve au paragraphe C-1.3.1.

Essai n° 19 : M_3 - TQ 81, Pyrex, 36°C - Pentyne-4 thiol-1 partiellement deutéré.

La fonction thiol du pentyne-4 thiol-1 a été deutérée à 46 % d'après l'intégration de l'hydrogène de S-H à 1,15 ppm en RMN (voir appendice n° 18). La préparation de ce thiol est décrite au paragraphe III-2.3. Son spectre de RMN indique en outre que seule la fonction thiol est partiellement deutérée. 1,98 g de ce thiol, distillé et pur à plus de 98 % (I.R.), dans 200 ml de n-Pentane ont été additionnés à haute dilution en quatorze heures à 100 ml de n-Pentane, irradiés et parcourus par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré au total trente six heures.

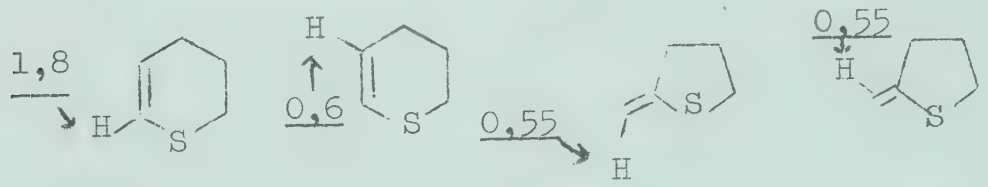
Le n-Pentane a été distillé lentement sur une colonne Dufton ; puis par distillation sous vide du résidu, on recueille :

Fraction A : 1,04 g 52,5 % Eb_{18} = 44°C
Fraction B : 0,25 g 12 % $Eb_{0,1}$ = 90-100°C
Fraction C : 0,20 g 10,5 % indistillable

La fraction A est constituée essentiellement par deux composés dans les proportions de 27 et 73 % d'après ses CPV sur PDEAS (125°C - 1 ml/s) et sur Carbowax 20 M (130°C -

1 ml/s). Son spectre de RMN indique que ce sont respectivement le méthylène-2 thiocyclopentène (27 %) et le thiacyclohexène-2 (73 %). Son spectre I.R. est aussi en accord avec cette attribution.

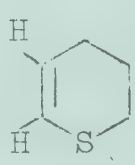
Les intégrations ont les hauteurs suivantes en centimètre. (valeurs soulignées).

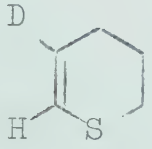


(6,1-5,9 ppm) (5,8-6,5 ppm) '4,8 ppm) (4,95 ppm)

On peut légitimement supposer que l'hydrogène porté par le carbone-2 du thiacyclohexène-2 était celui de la triple acétylénique avant la cyclisation. Puisque cette position n'était pas deutérée et qu'il semble très peu probable qu'il puisse y avoir échange isotopique entre les hydrogène et les deutérium éthyléniques dans nos conditions expérimentales, l'intégration de cet hydrogène correspond au total de thiacyclohexène-2 deutéré et non deutéré :

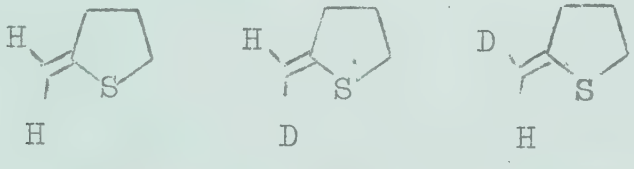
Puisque l'intégration de l'hydrogène porté par le carbone-3 a une hauteur de 0,6, on a donc :

$$\frac{0,6}{1,8} = 33\ \%$$ de 

Par différence, le pourcentage de  est égal à 67 %

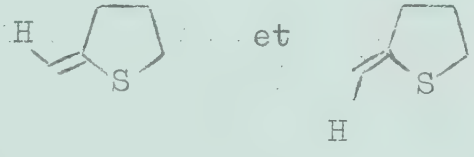
Calculée à partir des 73 % de thiacyclohexène-2 déterminé par CPV, un hydrogène éthylénique, quelqu'il soit, devrait avoir une hauteur d'intégration de : $\frac{1,8 \times 100}{73} = 2,4$ (Note). Puisque, d'après la CPV, on a 27 % de méthylène-2 thiacyclopentane, on devrait avoir pour un hydrogène éthylénique de ce cycle une hauteur de $\frac{2,4 \times 27}{100} = 0,65$.

Trois hétérocycles du type méthylène-2 thiacyclopentane peuvent contribuer à l'intégration :



x_1 x_2 x_3

Soient x_1, x_2 et x_3 les pourcentages respectifs de chacun. Les hauteurs des intégrations des hydrogène



étant égales on a : $x_2 = x_3$

L'intégration expérimentale de ces hydrogène (0,55 + 0,55 = 1,1) devrait donc correspondre à :

$$2 \times 0,65\ x_1 + 0,65\ x_2 + 0,65\ x_3 = 1,1$$

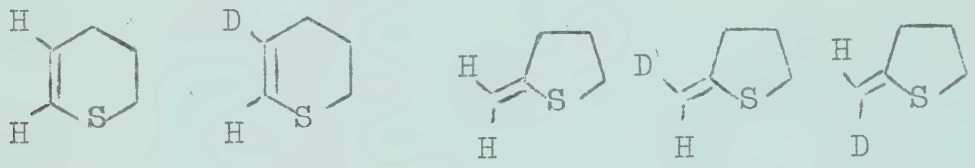
d'où en faisant $x_2 = x_3$: $x_1 + x_2 = \frac{1,1}{1,3} = 0,85$

Note : ceci suppose que les hétérocycles deutérés ont le même volume de rétention et le même coefficient de réponse en CPV que ceux qui ne le sont pas.

Comme $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ On obtient $x_3 = 0,15 = 15\ \%$

$x_2 = 15\ \%$ et $x_1 = 70\ \%$

En résumé, la fraction A est composée, en tenant compte des pourcentages chromatographiques de chaque type de cycle, thiacyclohexène-2 ou méthylène-2 thiacyclopentane, et des pourcentages déterminés par RMN des cycles deutérés, de :



24 % 49 % 19 % 4 % 4 %

Remarque : le domaine d'erreurs sur ces pourcentages est relativement important. Il est compris entre 5 et 10 % puisque nos pourcentages obtenus par CPV et par RMN ne peuvent être calculés qu'à 3 à 5 % près. De ce fait, le pourcentage d'hétérocycles deutérés (57 %) est semblable à celui du thiol de départ deutéré à 46 %.

Essai n° 20 : M_3 - TQ 81, Pyrex, 36°C, Pentyne-4 thiol-1 partiellement deutéré + tertiobutyl mercaptan.

1,98 g de thiol deutéré à 46 % (voir essai n° 19), dans 200 ml de n-Pentane ont été additionnés en dix sept heures à haute dilution à 100 ml de n-Pentane contenant 0,36 g (0,004 mole) de tertiobutyl mercaptan. Cette solution est parcourue par un bullage d'azote pendant l'irradiation.

L'irradiation a duré au total trente six heures.

Après distillation du n-Pentane, on recueille sous vide :

Fraction A : 0,86 g 43 % Eb_{18} = 43-44°C

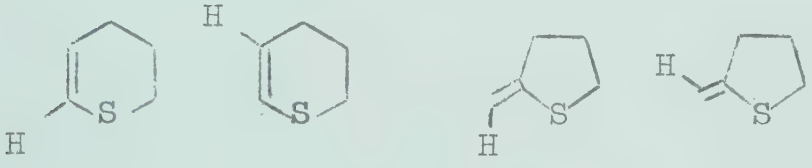
Fraction B : 0,37 g 10 %(Note) $Eb_{0,2}$ = 72°C

Note : rendement calculé à partir du pentyne-4 thiol-1 et du tertiobutyl mercaptan, car les produits composant B ont pour formule brute $C_9H_{18}S_2$ (voir § C-1.3.2).

Fraction C : 0,4 g 20 % indistillable.

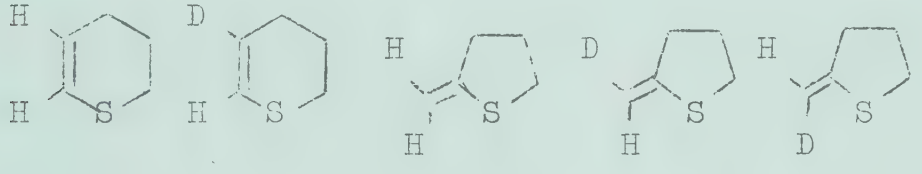
D'après ses CPV sur PDEAS (135°C - 1 ml/s) et sur Carbowax 20 M (135°C - 1 ml/s) la fraction A est composée de 78 % de thiacyclohexène-2 et de 22 % de méthylène-2 thiacyclopentane. Ses spectres I.R. et de RMN confirment cette attribution.

Les hauteurs des intégrations en RMN de chacun des hydrogène éthyléniques sont les suivantes :



1,9 cm 0,9 cm 0,5 cm 0,5 cm

Un calcul analogue à celui décrit pour l'essai n° 19 donne pour chacun des hétérocycles composant la fraction A, les pourcentages suivants :



37 % 41 % 20 % 1 % 1 %

Essai n° 21 : M_3, TQ 81, Pyrex, 36°C, addition de tertiobutyl mercaptan deutéré.

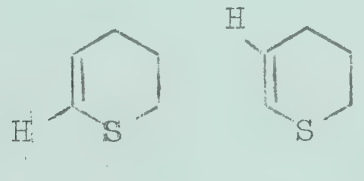
4,92 g de pentyne-4 thiol-1, pur à plus de 98 % d'après IR, dans 250 ml de n-Pentane ont été additionnés à haute dilution pendant dix neuf heures à 100 ml de n-Pentane contenant 4 g (0,4 mole) de tertiobutyl mercaptan deutéré à 60 % d'après son spectre de RMN. La solution irradiée est parcourue par un bullage d'azote.

Après trente six heures d'irradiation, on distille le n-Pentane puis sous vide le liquide restant :

Fraction A : 1,1 g 22 % Eb_{19} = 44°C
Fraction B : 4 g 43 % (note) $Eb_{0,4}$ = 100-120°C
Fraction C : 0,5 g 10 % indistillable.

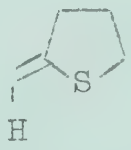
La fraction A d'après son spectre IR et se CPV sur Carbowax 20 M (135°C - 1 ml/s) contient des traces de thiol de départ (pentyne-4 thiol-1) 85 % de thiacyclohexène-2 et 15 % de méthylène-2 thiacyclopentane. Son spectre de RMN est en accord avec cette attribution.

Les hauteurs des intégrations en RMN de chacun des hydrogènes éthyléniques sont les suivantes :

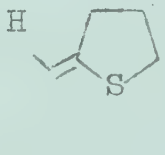


2,3 cm

1,5 cm

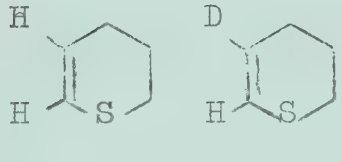


0,3 cm



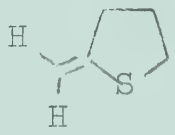
0,3 cm

Un calcul analogue à celui décrit pour l'essai n° 19 donne :

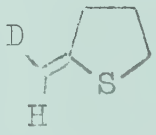


55 %

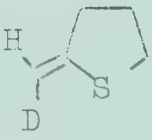
30 %



9 %



3 %



3 %

Note : rendement calculé à partir du pentyne-4 thiol-1 et du tertiobutyl mercaptan car les produits composants B ont pour formule brute $C_9H_{18}S_2$ (§ C-1.3.2).

Essai n° 22 : M_3, TQ 81, Pyrex, 36°C, addition de thiophénol.

2,65 g de pentyne-4 thiol-1, pur à plus de 98 % d'après I.R., dans 100 ml de n-Pentane ont été additionnés à haute dilution pendant trois heures à 400 ml de n-Pentane contenant 2,9 g de thiophénol. La solution irradiée est parcourue par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré au total vingt heures.

Après distillation du n-Pentane, on recueille sous vide :

Fraction A :	0,027 g	1 %	Eb_{12} = 40
Fraction B :	3,5 g	63 % (Note)	$Eb_{0,05}$ = 114-116°C
FFraction C :	0,6 g	9 %	

La fraction A d'après sa CPV sur Carbowax 20 M (130°C - 1 ml/s) est composé de thiophénol, de thiacyclohexène-2 (80 %) et de méthylène-2 thiocyclopentane (20 %). Son spectre IR confirme cette attribution.

Essai n° 23 : M_3, TQ 81, Pyrex, 36°C

2,5 g de thiol, pur à plus de 95 % d'après IR et CPV sur Carbowax 20 M (110°C - 1 ml/s) dans 200 ml de n-Pentane ont été additionnés à haute dilution en quatre heures à 150 ml de n-Pentane irradiés et parcourus par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré au total quarante deux heures. Il se forme un dépôt de polymères. Après distillation du n-Pentane, on distille sous vide :

Note : rendement calculé à partir du pentyne-4 thiol-1 et du thiophénol car les produits qui constituent la fraction B ont pour formule brute : $C_{11}H_{14}S_2$ (§ C-1.3.2).

Fraction A : 1,3 g 52 % Eb_{10} = 34°C
Fraction B : 0,35 g 14 % $Eb_{0,2}$ = 110°C (IR - RMN)
Fraction C : 0,10 g 4 % indistillable.

La fraction A d'après sa CPV sur Carbowax 20 M (125°C 1 ml/s) et son spectre IR est composée de 75 % de thiacyclohexène-2 et 25 % de méthylène-2 thiacyclopentane. Son spectre de RMN est en accord avec cette attribution. (Fraction B : analyse élémentaire $C_{10}H_{16}S_2$, voir § C-1.3.1).

Essai n° 24 : M_3, TQ 81, Pyrex, 36°C

2,3 g de thiol pur à plus de 95 % d'après IR et CPV (essai n° 23) dans 100 ml de n-Pentane ont été additionnés sans haute dilution en deux heures à 250 ml de n-Pentane, irradiés et parcourus par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré au total quarante deux heures. Il se forme un dépôt de polymères. Après distillation du n-Pentène, on recueille sous vide :

Fraction A : 1,4 g 61 % Eb_{10} = 33°C
Fraction B : 0,22 g 10 % $Eb_{0,2}$ = 110°C (IR-RMN)
Fraction C : 0,31 g 13 % indistillable

La fraction A d'après sa CPV sur Carbowax 20 M (125°C 1 ml/s) et son spectre IR contient des traces de thiol, 70 % de thiacyclohexène-2 et 30 % de méthylène-2 thiacyclopentane. Son spectre de RMN est en accord avec cette attribution. (Fraction B : analyse élémentaire $C_{10}H_{16}S_2$; voir § C-1.3.1).

Essai n° 25 : M_3, TQ 81, Pyrex, 68°C

2,2 g de thiol pur à plus de 95 % d'après IR et CPV (essais n° 23 et 24) dans 100 ml de n-Hexane ont été additionnés à haute dilution en quatre heures à 250 ml de n-Hexane, irradiés et parcourus par un bullage d'azote. L'irradiation a duré au total soixante huit heures.

Après distillation lente du n-Hexane sur Dufton, on distille sous vide :

Fraction	A :	1,2 g	55 %	Eb_{12} = 34°C
Fraction	B :	0,2 g	9 %	$Eb_{0,4}$ = 110°C (IR - RMN)
Fraction	C :	0,35 g	16 %	indistillables.

La fraction A est composée d'après sa CPV sur Carbowax 20 M (120°C - 1 ml/s) de deux produits dans les proportions de 70 % et 30 %. D'après ses spectres IR et de RMN on a en réalité trois composés qui sont le thiacyclohexène-2, le méthyl-2 thiacyclopentène-2 et le méthylène-2 thiacyclopentane avec des pourcentages respectifs de 71, 20 et 9 %. (Fraction B : analyse élémentaire $C_{10}H_{16}S_2$; voir § C-1.3.1).

Essai n° 26 : M_3, TQ 81, Pyrex, 81 °C

2,6 g de thiol pur à 95 % (voir essais 23, 24, 25) dans 100 ml de cyclohexane ont été additionnés à haute dilution pendant cinq heures à 250 ml de cyclohexane, irradiés et parcourus par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré au total quarante huit heures.

Le cyclohexane a été distillé lentement sur Dufton, après distillation du liquide restant, on recueille :

Fraction	A :	1,25 g	48 %	Eb_{12} = 34°C
Fraction	B :	0,15 g	6 %	$Eb_{0,2}$ = 110°C (IR,RMN)
Fraction	C :	0,36 g	14 %	indistillable

La fraction A d'après sa CPV sur Carbowax 20 M (120°C - 1 ml/s) est composée par deux produits dans les proportions de 70 et 30 %. D'après ses spectres IR et de RMN on a, en réalité, trois composés :

le thiacyclohexène-2 (69 %)
le méthyl-2 thiacyclopentène-2 (26 %)
et le méthylène-2 thiacyclopentane (5 %)

(Fraction B : analyse élémentaire $C_{10}H_{16}S_2$; voir § C-1.3.1).

La fraction A, d'après sa CPV sur SE 30 % (120°C-2 ml/s) et son spectre I.R., est composée par 20 % de méthylène-2 thiacyclopentane et 80 % de thiacyclohexène-2.

La fraction B a un spectre I.R. superposable à celui du disulfure de départ, donc seulement 70 % de disulfure on réagit. Le rendement en hétérocycles, calculé à partir de la quantité de disulfure qui a disparu, s'élève à 14 %, celui des polymères à 30 %.

C-1.2.3. Hexyne-4 thiol-1 (Spectres I.R., R.M.N., appendice n° 21).

Essai n° 29 : M_1, TQ 81, 36°C

3,45 g de thiol (n_D^{25} = 1,4935 ; pur à 90 % d'après IR et CPV) dans 200 ml de n-Pentane ont été additionnés à haute dilution en douze heures à 300 ml de n-Pentane, irradiés et parcourus par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré au total trente deux heures.

Le n-Pentane a été distillé sur Dufton ; puis par distillation sous vide du résidu, on recueille :

Fraction A	: 1,4 g	41 %	Eb_{15} = 56-58°C
Fraction B	: 0,1 g	3 %	$Eb_{0,05}$ = 100-120°C
Fraction C	: 0,85 g	25 %	indistillable.

La fraction A, d'après sa CPV sur Carbowax 20 M (30 %, 160°C - 4 ml/s) est constituée par quatre produits dans les proportions respectives de 25, 10, 40 et 25 %. Chacun de ces composés a pu être isolé en CPV préparative, et identifié grâce à leurs spectres IR et de RMN.

L'analyse élémentaire de cette fraction A est en accord avec un mélange d'isomères de formule brute :

		C	H
$C_6H_{10}S$:	Calc. :	63,2	8,8
	Tr. :	63,3	8,9

Il s'agit de trois hétérocycles : l'éthyl-2 thiacyclopentène-2 (25 %), le méthyl-2 thiacyclohexène-2 (10 %), l'éthylidène-2 thiacyclopentane (40 %) et de l'hexyne-4 thiol-1 (25 %). Un second essai a donné des résultats semblables.

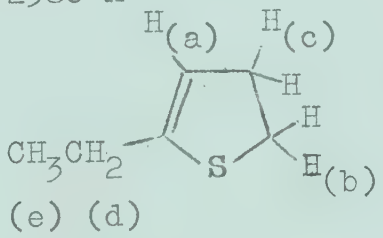
Ethyl-2 thiacyclopentène-2 (voir appendice n° 6)

I.R. : 3050, 2980-2840, 1625, 1460, 1435, 1380, 1320, 1295, 1260, 1240, 1180, 1095, 1010, 980, 955, 940, 905, 795, 750, 685, 640, 605, 540, 455 cm^{-1}.

U.V. : n-Hexane $\lambda_{1\ max.}$ = 2040 Å

$\lambda_{2\ max}$ = 2380 Å

R.M.N. : A60 - CCl_4



(a) 1 H, 5,2 ppm, singulet élargi
(b) 2 H, 3,15 ppm, triplet, J_{bc} = 6,5 Hz
(c) 2 H, 2,9-2,6 ppm, massif complexe
(d) 2 H, 2,3 ppm, quadruplet élargi, J_{ed} = 7,5 Hz
(e) 3 H, 1,17 ppm, triplet, J_{ed} = 7,5 Hz

Méthyl-2 thiacyclohexène-2 (voir appendice n° 14)

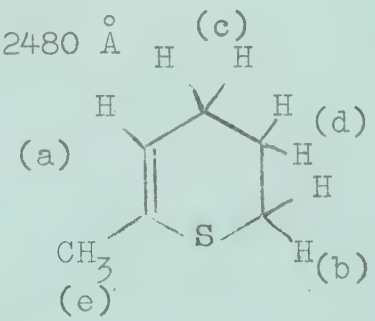
I.R. : 3020, 2980-2840, 1640, 1440, 1380, 1310, 1270, 1110, 1085, 945, 910, 850, 835, 765, 680, 630, 595, 460 cm^{-1}

U.V. : n-Hexane : λ^1_{max} = 2280 Å

λ^2_{max} = 2480 Å

R.M.N. : A60-CCl_4

:



(a) 1 H, 5,4 ppm, massif complexe

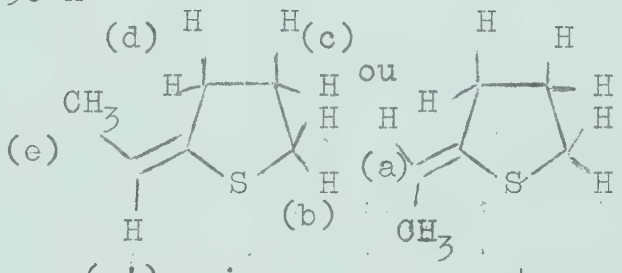
(b) 2 H, 2,8 ppm, triplet élargi
(c) et (d) 4 H, 2,2 et 1,9 ppm, massif complexe
(e) 3 H, 1,8 ppm, doublet, J_{ea} = 2 Hz

Ethylidène-2 thiacyclopentane (voir appendice n° 2)

I.R. : 3020, 2960-2860, 1650, 1440, 1380, 1310, 1260, 1160, 1135, 1000, 955, 900, 860, 840, 770, 680, 610, 570, 450 cm^{-1}.

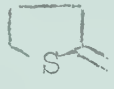
U.V. : n-Hexane λ^1_{max} = 3130 Å
λ^2_{max} = 2330 Å

R.M.N. : A60 - CCl_4



(a') cis trans

(a) 1 H, 5,25 ppm, quadruplet élargi, J_{ae}) 6,5 Hz
(b) 2 H, 3 ppm, triplet, J_{bd} = 5,5 Hz
(c) 2 H, 2,5 ppm, triplet élargi
(d) 2 H, 1,9 ppm, quintuplet, $J_{db} = J_{dc}$ = 5,5 Hz
(e) 3 H, 1,55 ppm, doublet, J_{ea} = 6,5 Hz

Il s'agit probablement de la forme trans car (a') serait moins déblindé[21]) δ(a') dans  est égal à 4,8 ppm, δ(a) à 4,9 ppm.

C-1.2.4. Phényl-5 pentyne-4 thiol-1 (spectres I.R. et R.M.N., appendice n° 19).

Essai n° 30 : M_1, TQ 81, 36°C

10,7 g de thiol (pur d'après IR, RMN voir appendice n° 19) dans 250 ml de n-Pentane ont été additionnés à haute dilution en quinze heures à 200 ml de n-Pentane irradiés et parcourus par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré au total quarante heures. La lampe a été nettoyée toutes les deux heures.

Le n-Pentane a été distillé sur Dufton, par distillation du liquide restant, on recueille :

Fraction A : 9,2 g 86 % $Eb_{0,05}$ = 91°C n_D^{20} = 1,6185
Fraction B + C : 1 g 9 % indistillable

Dans la fraction A, d'après sa CPV sur SE 30 % (220°C, 1 ml/s) et son spectre IR, il reste 20 % de thiol de départ. Il s'est formé un seul hétérocycle, identifié après son isolement en CPV préparative, au benzylidène-2 thiacyclopentane (80 %).

Benzylidène-2 thiacyclopentane

		C	H
- Analyse :	Calculé :	74,9	6,8
	Trouvé :	74,1	6,8

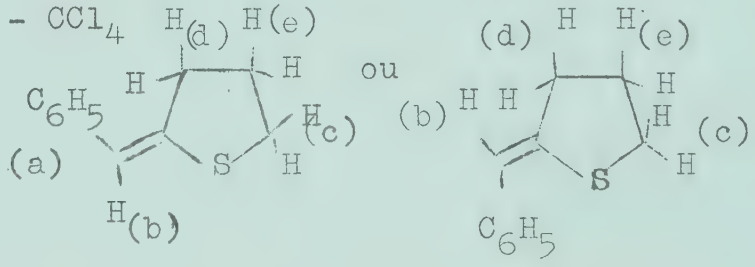
- n_D^{20} = 1,6185 (traces de thiol).

I.R. : 3090, 3065, 3030, 2960-2840, 1940-1710, 1620, 1600, 1575, 1495, 1450, 1350, 1260, 1090, 1010, 910, 860, 820, 750, 690, 660, 630, 520 cm^{-1}.

(raies les plus intenses ou caractéristiques)

U.V. : n-Hexane λ^1_{max} = 2000 Å λ^2_{max} = 2880 Å

R.M.N. : HA 100 - CCl_4



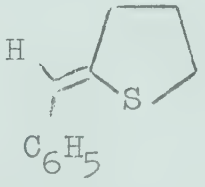
(a)

(a) 5 H, 7,3-6,8 ppm, massif
(b) 1 H, 6,3 ppm , singulet large
(c) 2 H, 2,9 ppm , triplet J_{ce} = 6,5 Hz
(d) 2 H, 2,6 ppm , triplet J_{de} = 6,5 Hz
(e) 2 H, 1,8 ppm , quintuplet $J_{ce} = J_{de}$ = 6,5 Hz

A60 - $DCCl_3$

(a) 5 H, 7,5-7,1 ppm, massif
(b) 1 H, 6,45 ppm , triplet, J_{bd} = 1,5 Hz
(c) 2 H, 3,08 ppm , triplet, J_{ce} = 6,5 Hz
(d) 2 H, 2,71 ppm , triplet élargi, J_{de} = 6,5 Hz
(e) 2 H, 1,88 ppm , quintuplet , $J_{ce} = J_{de}$ = 6,5 Hz

TRUCE et KLINGLER[37] ont décrit le spectre de RMN du benzylidène-2 thiacyclopentane dans le chloroforme deutéré. Ce spectre concorde parfaitement avec celui que nous avons obtenu dans le même solvant. Ces auteurs considèrent qu'ils ont obtenu le trans benzylidène-2 thiacyclopentane par cyclisation nucléophile. Il semble donc que l'hétérocyclisation radicalaire conduise au même stéréoisomère trans :



trans

Essai n° 31 : M_1, TQ 81, 80°C

2,10 g de thiol (pur à 95 % d'après son spectre de RMN) dans 100 ml de benzène ont été additionnés en cinq heures sans haute dilution à 250 ml de benzène, irradiés et parcourus par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré au total vingt huit heures.

Le benzène a été distillé lentement sur Dufton ; puis par distillation du résidu, on recueille :

Fraction A : 1,75 g 83 % $Eb_{0,06}$ = 96-100°C
Fraction B + C : 0,31 g 14 % indistillable.

D'après ses spectres IR et de RMN, la fraction A est composée de 85 % de benzylidène-2 thiacyclopentane et de 15 % de thiol de départ.

C-1.2.5 Butyne-3 thiol-1

Essai n° 32 : M_1, TQ 81, 36°C, sans haute dilution

1,28 g de thiol (pur à plus de 95 % d'après son spectre IR) dans 250 ml de n-Pentane ont été irradiés pendant douze heures, la solution étant parcourue par un bullage d'azote.

Après distillation du n-Pentane, on distille sous vide le résidu :

Fraction A :	0,05 g	4 %	Eb_{80} = 52°C
Fraction B :	0,05 g	4 %	Eb_{11} = 160°C
Fraction C :	0,5 g	40 %	indistillable.

La fraction A a un spectre IR superposable à celui du thiol de départ.

Essai n° 33 : M_1, TQ 81, 36°C

1,8 g de thiol (pur à plus de 95 % d'après son spectre IR) dans 100 ml de n-Pentane ont été additionnés à haute dilution pendant douze heures à 300 ml de n-Pentane, irradiés et parcourus par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré au total vingt quatre heures.

Le n-Pentane a été distillé sur Dufton, par distillation du résidu on recueille :

Fraction B :	0,04 g	2 %	$Eb_{0,2}$ = 85-90°C
Fraction C :	1 g	55 %	indistillable

Nous n'avons récupéré aucun hétérocycle éthylénique sulfuré ; il ne reste pas non plus de thiol (fraction A).

C-1.2.6. Pentyne-3 thiol-1

Essai n° 34 : M_1, TQ 81, 36°C

3,1 g de thiol (pur à plus de 95 % d'après son spectre IR) dans 250 ml de n-Pentane, ont été additionnés à haute dilution pendant quinze heures à 300 ml de n-Pentane, irradiés et parcourus par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré au total vingt sept heures.

Le n-Pentane a été distillé sur Dufton ; la distillation sous vide du résidu donne :

Fraction A :	1,1 g	35 %	Eb_{20} = 58°C
Fraction B :	0,5 g	16 %	$Eb_{0,02}$ = 95°C (IR)
Fraction C :	0,6 g	20 %	indistillable

La fraction A a un spectre IR superposable à celui du thiol de départ. (Fraction B : analyse élémentaire $C_{10}H_{16}S_2$).

C-1.2.7. Phényl-4 butyne-3 thiol-1[note]

Essai n° 35 : M_1, TQ 81, 36°C

1,6 g de thiol (pur à plus de 95 % d'après son spectre IR) dans 100 ml de n-Pentane ont été additionnés pendant dix heures à haute dilution à 250 ml de n-Pentane, irradiés et parcourus par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré au total vingt quatre heures.

Après distillation du n-Pentane, on a distillé sous vide le résidu :

Fraction A : 0,3 g 18 % $Eb_{0,2}$ = 94°C
Fraction B+C: 1 g 62 % indistillable.

D'après ses spectres IR et de RMN, la fraction A est composée uniquement du thiol de départ.

C-1.2.8. Hexyne-5 thiol-1

Essai n° 36 : peroxyde de benzoyle, 81°C

6 g de thiol (n_D^{26} = 1,4890, pur à plus de 95 % d'après son spectre IR) dans 400 ml de cyclohexane ont été additionnés pendant treize heures à haute dilution à un litre de cyclohexane, parcouru par un bullage d'azote (voir essai n° 1 § C-1.2. 1) 10 g de peroxyde de benzoyle ont été ajoutés simultanément par petites pincées toutes les demi-heures.

Après vingt quatre heures de reflux on traite le mélange réactionnel comme pour l'essai n° 1. Par distillation du résidu, on recueille :

Fraction A : 1,76 g 30 % Eb_{14} = 62°C n_D^{20} = 1,5365
Fraction B+C : 4,3 g 70 % indistillables

La fraction A, d'après sa CPV sur SE 30 % (160°C -

Note : Nous remercions Madame AIMAR qui a effectué cet essai.

1 ml/s), est composée essentiellement de deux produits dans les proportions 95 et 5 %.

D'après son spectre IR, il s'agit du thiacycloheptène-2 (95 %) et du thiol de départ.

Thiacycloheptène-2 (voir appendice n° 8)

SM : M^+ = 114,0502

M^+ Calculé : 114,0503 pour $C_6H_{10}S$

Analyse élémentaire : pour $C_6H_{10}S$

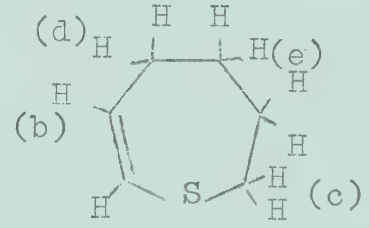
	C	H
Calculé :	63,2	8,8
Trouvé :	63,3	8,9

I.R. : 3020, 2950, 2850, 1605, 1440, 1420, 1360, 1340, 1295, 1240, 960, 920, 900, 870, 835, 795, 780, 745, 700, 685, 635, 625 cm^{-1} (raies les plus intenses ou caractéristiques).

U.V. : n - Hexane λ^1_{max} = 2060 Å

λ^2_{max} = 2580 Å

R.M.N. : A60 - CCl_4



(a)

(a) 1 H, 6,18 ppm, $\underline{ABX}_2$, doublet, J_{ab} = 10 Hz

(b) 1 H, 5,93 ppm, $\underline{ABX}_2$, quatre pics , J_{ab} = 10 Hz, J_{bd} = 5 Hz

(c) 2 H, 2,75 ppm, triplet , J_{cc} = 6,5 Hz

(d) 2 H, 2,32 ppm, massif, $\underline{ABX}_2$, J_{bd} et J_{de}

(e) 4 H, 2,1-1,6 ppm, massif complexe.

Essai n° 37 : M_1, TQ 81, 81°C, sans haute dilution

2,7 g de thiol (n_D^{21} = 1,4915, pur à 95 % d'après son spectre IR) dans 200 ml de cyclohexane ont été additionnés en huit heures, sans haute dilution, à 250 ml de cyclohexane, irradiés et parcourus par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré au total treize heures.

Le cyclohexane a été distillé lentement sur Dufton ; par distillation du résidu, on recueille :

Fraction A :	0,45 g	17 %	Eb_{16} = 70-78°C
Fraction B :	0,45 g	17 %	$Eb_{0,5}$ = 80-120°C
Fraction C :	1,4 g	52 %	indistillables

Dans la fraction A, d'après son spectre IR, il reste des traces de thiol. Elle est composée, en outre, de 80 % de thiacycloheptène-2,10 % de méthylène-2 thiacyclohexane et 10 % de méthyl-2 thiacyclohexène-2. Ces proportions ont été déterminées par CPV, sur SE 30 % (150°C - 1 ml/s) après injection d'échantillons authentifiés.

(méthyl-2 thiacyclohexène-2 : voir § C-1.2.3)

(thiacycloheptène-2 : voir essai n° 30, § C-1.2.8).

Méthylène-2 thiacyclohexane (voir appendice n° 13)

Analyse élémentaire :

	C	H
Calculé :	63,2	8,8
Trouvé :	63,3	8,8

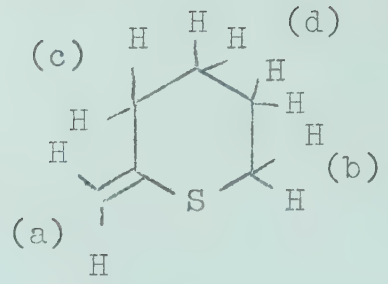
I.R. : 3070, 2920, 2840, 1590, 1410, 1290, 1235, 1210, 1130, 1110, 1040, 930, 900, 875, 820, 790, 620, 560, 445 cm^{-1}.

U.V. : n-Hexane λ^1_{max} = 2030 Å

λ^2_{max} = 2360 Å

λ^3_{max} = 2530 Å

R.M.N. : A60 - CCL_4



(a) 2 H, 5 ppm, deux pics légèrement élargis
(b) 2 H, 2,67 ppm, triplet, J_{bd} = 6,5 Hz
(c) 2 H, 2,41 ppm, triplet légèrement élargi, J_{cd} = 6 Hz
(d) 4 H, 2,1-1,5 ppm, massif.

Essai n° 38 : M_1, TQ 81, 36°C

5,3 g de thiol (n_D^{21}= 1,4870, pur à plus de 98 % d'après son spectre IR) dans 200 ml de n-Pentane ont été additionnés à haute dilution pendant douze heures à 300 ml de n-Pentane, irradiés et parcourus par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré au total quinze heures. La lampe a été nettoyée toutes les deux heures.

Le n-Pentane a été distillé sur Dufton ; par distillation du résidu on recueille :

Fraction A :	2,13 g	40 %	Eb_{13} = 60°C	n_D^{21}= 1,5280
Fraction B :	0,6 g	12 %	$Eb_{0,1}$= 120-125°C (IR)	
Fraction C :	2 g	40 %	indistillables	

Dans la fraction A, il reste des traces de thiol d'après sa CPV sur SE 30 % (150°C - 1 ml/s) et son spectre IR. Elle est constituée essentiellement par 90 % de thiacycloheptène-2 et 10 % de méthylène-2 thiacyclohexane. (Fraction B : analyse élémentaire $C_{12}H_{20}S_2$).

Essai n° 39 : M_4, TQ 81, -15°C

5,3 g de thiol (n_D^{20}= 1,4872, pur à plus de 98 % d'après son spectre IR) dans 700 ml de n-Pentane ont été irradiés pendant dix heures à -15°C. La solution irradiée est parcourue par un bullage d'azote.

Après distillation de n-Pentane sur Dufton, on distille le résidu :

Fraction A : 1 g 19 % Eb_{14} = 64-65°C n_D^{19} = 1,5312
Fraction B : 1,42 g 27 % $Eb_{0,02}$ = 116°C
Fraction C : 1,45 g 27 % indistillables.

Le spectre infrarouge et le CPV de la fraction A sur SE 30 % (150°C - 2 ml/s) indiquent que cette fraction est composée essentiellement de thiacycloheptène-2. Il reste des traces de thiol.

Essai n° 40 : M_4, TQ 81, -60°C

4,9 g de thiol (n_D^{21} = 1,4875, pur à 98 % d'après son spectre IR) dans 700 ml de n-Pentane ont été irradiés pendant vingt deux heures à -60°C. La solution irradiée est parcourue par un bullage d'azote.

Au cours de l'irradiation, nous avons effectué le spectre IR d'échantillon du mélange réactionnel après avoir évaporé le n-Pentane. Nous n'avons jamais vu apparaître les bandes caractéristiques de double liaison.

Après avois distillé le n-Pentane, on recueille par distillation sous vide :

Fraction A : 1,25 g 25 % Eb_{14} = 60-70°C
Fraction B : 1,33 g 27 % $Eb_{0,06}$ = 120°C
Fraction C : 0,76 g 16 % indistillables.

La fraction A a un spectre IR superposable à celui du thiol de départ.

Essai n° 41 : M_1, TQ 81, 36°C, acétone

9,9 g de thiol (n_D^{26} = 1,4890, pur à 95 % d'après son spectre IR) dans 200 ml de n-Pentane ont été additionnés à haute dilution pendant six heures à 250 ml de n-Pentane, irradiés et parcourus par un bullage d'azote. 3 ml d'acétone ont été additionnés simultanément par fraction de 1ml toutes les trois heures.

L'irradiation a duré au total douze heures.

Le n-Pentane et l'acétone ont été distillé sur Dufton. Après distillation durésidu, on recueille :

CFraction A : 5,3 g 54 % Eb_{13} = 59°C n_D^{20} = 1,5322
Fraction B+C : 4,5 g 44 % pas distillés.

D'après sa CPV sur SE 30 % (160°C - 1 ml/s), la fraction A est composée essentiellement de thiacycloheptène-2 avec des traces de méthylène-2 thiacyclohexane et de thiol. Son spectre IR est superposable à celui du thiacycloheptène-2.

C-1.2.9 Disulfure d'hexyne-5

Essai n° 42 : M_1, TQ 81, 36°C

1,3 g de disulfure (pur à 95 % d'après son spectre IR et sa CPV sur SE 30 %). dans 200 ml de n-Pentane ont été additionnés à haute dilution en quatre heures à 200 ml de n-Pentane, irradiés et parcourus par un bullage d'azote. L'irradiation a duré au total vingt heures. La lampe a été nettoyée toutes les deux heures.

Après distillation de n-Pentane, on recueille sous vide :

Fraction A : 0,08 g 6 % Eb_{12} = 50-55°C
Fraction B : 0,46 g 35 % $Eb_{0,1}$ = 115°C
Fraction C : 0,7 g 54 % indistillable.

D'après sa CPV sur Carbowax 20 M (150°C - 1 ml/s) et son spectre IR, la fraction A est constituée par 80 % de thiacycloheptène-2 et 20 % de méthyl-2 thiacyclohexène-2. Il y a aussi des traces de méthylèen-2 thiacyclohexane, probablement.

La fraction B a un spectre IR superposable à celui du disulfure de départ.

Le rendement en hétérocycles, calculé à partir de la quantité de disulfure qui a disparu, s'élève à 10 %, celui en polymères à 83 %.

C-1.2.10 Heptyne-5 thiol-1

Essai n° 43 : M_2, TQ 81, 36°C

7,7 g de thiol (n_D^{20} = 1,4995, pur à 95 % d'après sa CPV sur Carbowax 20 M et son spectre IR) dans 200 ml de n-Pentane ont été additionnés en dix heures à haute dilution à un litre de n-Pentane, irradié et parcouru par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré au total seize heures.

Le n-Pentane a été distillé sur Dufton ; par distillation sous vide du résidu on recueille :

Fraction A : 4,67 g 61 % Eb_{15} = 68-72°C
Fraction B : 1,21 g 15 % $Eb_{0,05}$ = 140-150°C
Fraction C : 1,80 g 23 % indistillables.

La fraction A, d'après son analyse élémentaire est un mélange d'isomères de formule brute $C_7H_{12}S$:

	C	H
Calcule :	65,6	9,3
Trouvé :	64,7	9,1

La CPV sur SE 30 % (180°C - 2 ml/s) de la fraction A donne deux pics dans les proportions de 95 et 5 %.

Après isolement en CPV préparative des produits correspondant à chacun de ces pics, le spectre IR du composé en faible quantité (5 %) pourrait correspondre à celui du méthyl-2 thiacycloheptène-2 :

I.R. dans CCl_4 : 3005, 2950-2860, 1630, 1430, 1360, 1305, 1240, 1130, 1110, 1040, 950, 905, 890, 635, 580 cm^{-1}

Le spectre IR du composé majeur (95 %) est superposable à celui de la fraction A :

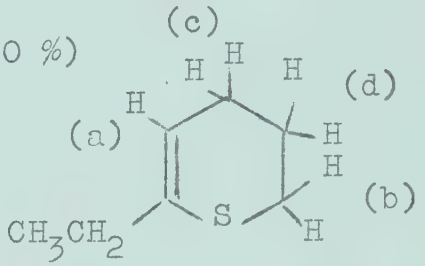
I.R. : 3000, 2960-1840, 1610, 1410, 1350, 1280, 1235, 1130, 1100, 1040, 1020, 980, 950, 900, 860, 830, 800, 610, 550, 450 cm^{-1}.

Son spectre de RMN montre que l'on a, en réalité, deux composés :

- l'éthylidène-2 thiacyclohexane (70 %)
et l'éthyl-2 thiacyclohexène (30 %)

Les pourcentages ont été déterminés d'après les interprétations du méthyle (e) de l'éthyl-2 thiacyclohexène et du méthyle (e) de l'éthylidène-2 thiacyclohexane.

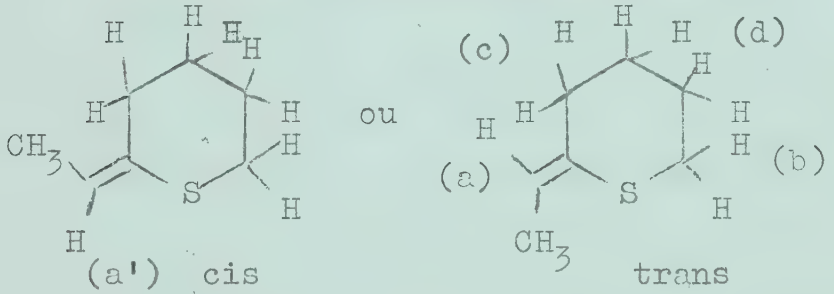
Ethyl-2 thiacyclohexène (30 %)



R.M.N. : A60 - CCl_4

(a) 5,7-5,6 ppm, massif complexe
(b), (c) et (d) : entre 2,9 et 1,6 ppm
(e) 1,05 ppm, triplet, J = 7,5 Hz

Ethylidène-2 thiacyclohexane (70 %)



(a) 5,4 ppm, quadruplet élargi, J_{ae} = 6,5 Hz
(b), (c) et (d) entre 2,9 et 1,8 ppm
(e) 1,68 ppm, doublet, J_{ea} = 6,5 Hz

Il s'agit probablement de la forme trans car δ(a') serait moins déblindé (voir C-1.2.3). Ces attributions sont en accord avec celles effectuées sur les homologues inférieurs à cinq chaînons (§ C-1.2.3).

En définitive cet essai conduit à 5 % de méthyl-2 thiacycloheptène-2 67 % d'éthylidène-2 thiacyclohexane et 28 % d'éthyl-2 thiacyclohexène-2.

C-1.2.11 Phényl-6 hexyne-5 thiol-1 (spectres IR et RMN, appendice n° 19)

Essai n° 44 : M_3, TQ 81, 65°C, sans haute dilution.

7,13 g de thiol (pur d'après ses spectres IR et de RMN à plus de 95 %) dans 200 ml de benzène ont été additionnés en six heures sans haute dilution à 100 ml de benzène, chauffés à 65°C, parcourus par un bullage d'azote et irradiés.

L'irradiation a duré au total quarante quatre heures.

Après avoir distillé le benzène lentement sur Vigreux, on recueille par distillation sous vide :

Fraction A :	6,37 g	89 %	$Eb_{0,04}$ = 93°C
Fraction B+C :	0,6 g	9 %	indistillable

D'après ses spectres IR et RMN, il ne reste plus de thiol dans la fraction A. Elle est constituée uniquement de benzylidène-2 thiacyclohexane. L'hydrogène éthylénique donnant deux signaux en RMN, il semblerait que l'on ait un mélange de composés cis et trans (50 % et 50 %).

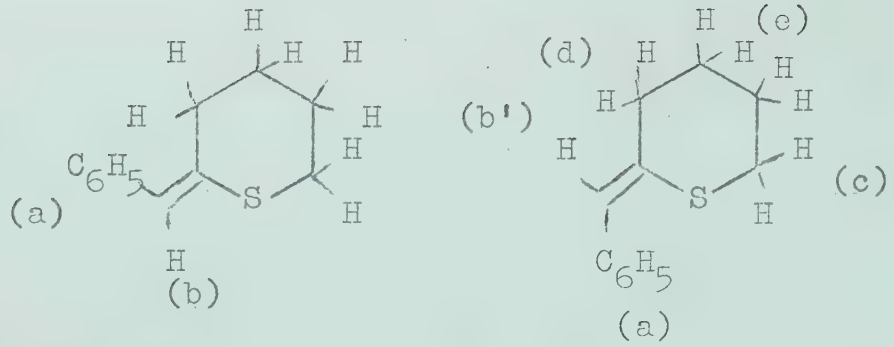
Benzylidène-2 thiacyclohexane

Analyse élémentaire :

	C	H
Calculé :	75,6	7,3
Trouvé :	75,5	7,2

I.R. : 3080, 3060, 3020, 2940-2860, 1940-1740, 1610, 1585, 1495, 1440, 1280, 1240, 1170, 1100, 1080, 1060, 1030, 970, 940, 915, 895, 860-840, 755, 695, 630, 580, 510-505 cm^{-1}.
(raies les plus intenses ou caractéristiques).

R.M.N. : HA 100 - CCl_4



(a) 5 H, 7,1 ppm, multiplet
(b') (50 %) 1 H, 6,58 ppm, singulet élargi[21]
(b) (50 %) 1 H, 6,28 ppm, singulet élargi
(c) et (d) 4 H, 2,7 à 2,35 ppm, massif
(e) 4 H, 1,9 à 1,5 ppm, massif.

C-1.2.12 Propargyloxy éthane thiol-2

Essai n° 45 : M_1, TQ 81, 36°C

4,10 g de thiol (pur à plus de 95 % d'après son spectre IR) dans 200ml de n-Pentane ont été additionnés à haute dilution en cinq heures à 250 ml de n-Pentane, irradiés et parcourus par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré au total vingt cinq heures.

Le n-Pentane a été distillé sur Dufton ; par distillation du résidu, on recueille :

Fraction A : 1,45 g : 35 % Eb_{18} = 82-83°C
Fraction B+C : 1,55 g 38 % non distillés

D'après sa CPV sur SE 30 % (170°C - 2 ml/s), la fraction A est composée par deux produits dans les proportions de 40 à 60 %.

Après isolement en CPV préparative, on recueille deux produits qui ont été identifiés grâce à leurs spectres IR et RMN et leur analyse élémentaire. Le composé majeur est l'oxa-4 thia-1 cycloheptène-2 (60 %), l'autre le méthyl-2 oxa-4 thia-1 cyclohexène-2 (40 %).

Oxa-4 thia-1 cycloheptène (voir appendice n° 12)

Analyse élémentaire :

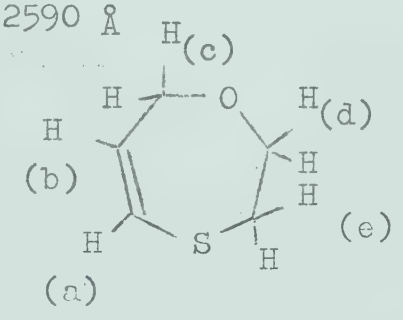
	C	H
Calculé :	51,7	6,9
Trouvé :	51,4	6,8

I.R. : 3010, 2930, 2850, 1610, 1450, 1340, 1320, 1270, 1230, 1120, 1050, 1005, 990, 950, 895, 760, 680, 640, 540, 510 cm^{-1}.

U.V. : n-Hexane : λ^1_{max} = 2110Å

λ^2_{max} = 2590 Å

R.M.N. : A60 - CCl_4



(a) 1 H, 6,32 ppm, $\underline{\underline{A}}BX_2$, doublet, J_{ab} = 10 Hz
(b) 1 H, 5,97 ppm, $A\underline{\underline{B}}X_2$, cinq pics, J_{ab} = 10 Hz, J_{bc} = 5 Hz
(c) 2 H, 4,20 ppm, $AB\underline{\underline{X}}_2$, doublet, J_{bc} = 5 Hz
(d) 2 H, 3,94 ppm, $\underline{\underline{A}}_2B_2$, triplet, J_{de} = 4,5 Hz
(e) 2 H, 2,85 ppm, $A_2\underline{\underline{B}}_2$, triplet, J_{ed} = 4,5 Hz

Méthyl-2 oxa-4 thia-1 cyclohexène-2 (voir appendice n° 15)

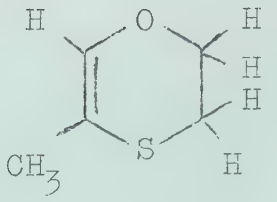
Analyse élémentaire :

	C	H
Calculé :	51,7	6,9
Trouvé :	51,4	6,8

I.R. : 3050, 2970, 2920, 2880, 1640, 1440, 1420, 1370, 1320, 1300, 1240, 1190, 1155, 1140, 1040, 1010, 975, 950, 840, 810, 695, 610, 475, 460 cm^{-1}.

U.V. : n-Hexane λ_{max} = 2300 Å

R.M.N. : A60 - CCl_4



(a) 1 H, 6,34 ppm, singulet élargi, $J_{ad} \simeq 1,5$ Hz
(b) 2 H, 4,10 ppm, triplet, $\underline{\underline{A}}_2\underline{\underline{B}}_2$, $J_{bc} = 4,5$ Hz
(c) 2 H, 3,90 ppm, triplet, $\underline{\underline{A}}_2\underline{\underline{B}}_2$, $J_{cb} = 4,5$ Hz
(d) 3 H, 1,70 ppm, singulet avec épaulement.

C-1.2.13 Sulfure de propargyle et d'éthane thiol-2
(spectres IR et RMN, voir appendice n° 20)

Essai n° 46 : M_1, TQ 81, 36°C

6,6 g de thiol (n_D^{24} = 1,5610, pur) 95 % d'après ses spectres IR et de RMN(note) dans 300 ml de n-Pentane, ont été additionnés à haute dilution en quinze heures à 300 ml de n-Pentane, irradiés et parcourus par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré au total quarante six heures.

Le n-Pentane a été distillé sur Dufton ; après distillation du résidu, on recueille :

Fraction A : 3,33 g 51 % $Eb_{0,5}$ = 46°C
Fraction B+C : 3,0 g 45 % indistillables

L'analyse élémentaire de la fraction A indique qu'elle est constituée par un mélange d'isomères de formule brute $C_5H_8S_2$.

	C	H
Calculé :	45,4	6,0
Trouvé :	45,3	6,1

Sa CPV sur Carbowax 20 M (200°C - 2 ml/s) montre que l'on a quatre isomères dans les proportions respectives de 8, 5, 10 et 77 %.

Note : présence de doubles liaisons alléniques ; IR ⟶ C=C=C : 1960 cm^{-1}, R.M.N. : entre 6 et 7 ppm.

Après leur isolement en CPV préparative et grâce à leurs spectres IR et de RMN, nous avons pu faire les attributions suivantes :

77 % : dithia-1,4 cycloheptène-2
10 % : thiol de départ
5 % : mélange de méthyl-2 dithia-1,4 cyclohexène-2 et de méthylène-2 dithianne-1,4.
8 % : probablement le vinyl-2 dithiolanne-1,3.

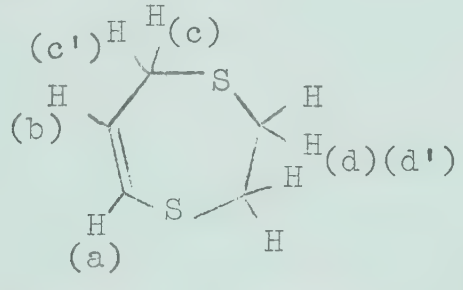
Dithia-1,4 cycloheptène-2 (voir appendice n° 11)

I.R. : 3010, 2950, 2900, 1590, 1400, 1340, 1290, 1170, 1130 995, 960, 930, 880, 840, 770, 745, 680, 655, 615, 555 cm^{-1}.

U.V. : n-Hexane $\lambda^1_{max} = 2170$ Å

$\lambda^2_{max} = 2680$ Å

R.M.N. : A60 - CCl_4



(a) et (b) : 2 H, 6,7-6,25 ppm, multiplet
(c) (c') : 2 H, 3,4 ppm, trois pics
(d) (d') :: 4 H, 3,25-2,75 ppm, multiplet.

Méthyl-2 dithia-1,4 cyclohexène-2 et méthylène-2 dithianne-1,4

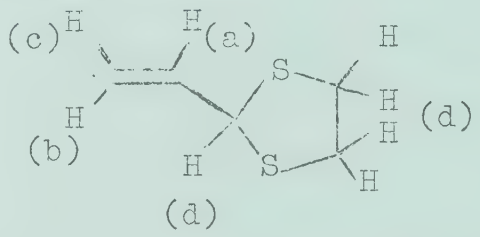
Voir § C-2.6 essai n° 307 ; spectres IR et de RMN semblables.

(Vinyl-2 dithiolanne-1,3) ?

I.R. : 3090, 3020, 2980, 2930, 1640, 1420, 1280, 1240, 980, 920, 850, 785, 720, 675 cm^{-1}.

U.V. : n-Hexane : λ^1_{max} = 2160 Å
λ^2_{max} = 2480 Å

R.M.N. : A60 - CCl_4



(d)

(a) 1H, 5,84 ppm, ABCX, cinq pics, $J_{ab} \simeq 16$ Hz
$J_{ac} \simeq 8$ Hz
$J_{ad} \simeq 7$ Hz

(b) 1 H, 5,12 ppm, ABCX, deux doublets : $J_{ab} \simeq 16$ Hz
$J_{bc} \simeq 1,5$ Hz
$J_{bd} \simeq 0$

(c) 1 H, 4,91 ppm, ABCX,-un pic confondu avec la partie B $J_{ac} = 8$ Hz
$J_{bc} = 1,5$ Hz
-un second pic sous forme de trois pics $J_{bd} = 1$ Hz

((d) 5H, 3,19 ppm, u n grand pic) ?

C-1.2.14 N-butyl N-propargyl éthane thiol-2 amine (spectres IR et RMN : voir appendice n° 20).

Essai n° 47 : M_1, TQ 81, 36°C

4,2 g de thiol (n_D^{18} = 1,4970 ; pur à plus de 90 % d'après sa CPV sur Carbowax et son spectre IR), dans 250 ml de n-Pentane ont été additionnés à haute dilution en huit heures à 300 ml de n-Pentane, irradiés et parcourus par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré au total soixante seize heures.

Après distillation du n-Pentane, on distille sous vide :

Fraction A : 1,6 g 36 % $Eb_{0,2}$ = 45-50°C
Fraction B+C : 1,7 g 40 % indistillables.

L'analyse élémentaire de la fraction A ne correspond pas rigoureusement à celle d'un mélange d'isomères en $C_9H_{17}NS$.

	C	H	N
Calculé	: 63,0	9,9	8,1
Trouvé	: 65,3	10,2	8,0

D'après sa CPV sur Carbowax 20 M (190°C - 2 ml/s), la fraction A est constituée par trois produits dans les proportions de 10, 25 et 65 %. Après isolement en CPV préparative et d'après leurs spectres IR et de RMN, le composé majeur (65 %) est le thiol de départ et les 10 % (y), peut-être de l'éthynyl-2 N-butyl thiazolidine. Le spectre IR et de RMN du ou des composés correspondant aux 25 % ne nous ont pas permis de conclure et d'attribuer avec certitude une structure à ce ou ces composés (x). Toutefois, la triple liaison acétylénique a disparu et il s'est formé semble-t-il une double liaison.

x (voir appendice n° 16).

I.R. : 3090, 2970-2880, 1600, 1580, 1520, 1480, 1420, 1380, 1315, 1230, 1200, 1145, 1110, 1070, 1050, 1025, 940, 915, 875, 800-770, 675, 650, 620, 530 cm^{-1}.

R.M.N. : A60 - CCl_4

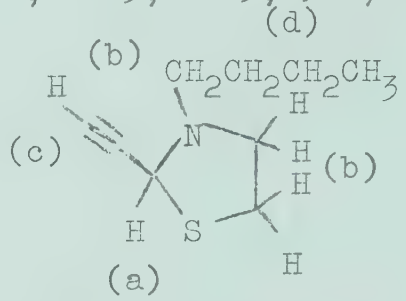
1H { 6,18 ppm quadruplet J ≃ 1 Hz
5,52 ppm quadruplet J ≃ 1 Hz
2H , 3,67 ppm, triplet J = 7,0 Hz
2H , 3,0 ppm, massif
2H , 2,3 ppm, triplet J ≃ 7,5 Hz
2,1 ppm, singulet élargi
7H , 1,5 à 0,9 ppm, massif complexe.

Ces spectres IR et de RMN ne correspond ni au N-butyl méthylène-3 thia-4 pipéridine (voir § C-2.5 - essai n° 306), ni au cycle à sept chaînons :

Y : (Ethynyl-2 N-butyl thiazolidine ($C_9H_{15}NS$) ?)

I.R. : 3320, 2970, 2940, 2880, 2830, 2110, 1480-1440, 1380-1330, 1250, 1170, 1130, 1115, 1085, 900, 840, 650, 630 cm^{-1}.

R.M.N. : A 60 - CCl_4



(a) 1H, 3,38 ppm, doublet J_{ac} = 2,5 Hz
(b) 6H, 2,7-2,2 ppm, massif complexe
(c) 1H, 2,08 ppm, doublet J_{ca} = 2,5 Hz
(d) 7H, 1,5 à 0,0 ppm, massif complexe.

Les bandes IR à 3320, 2110, et 630 cm^{-1} et l'hydrogène à 2,08 ppm en RMN correspondent effectivement à un groupement H-C ≡ C-C

H

C-1.2.15 Heptyne-6 thiol-1

Essai n° 48 : M_1, TQ 81, 36°C

3,8 g de thiol (n_D^{20} = 1,4870, pur à plus de 98 % d'après sa CPV sur Carbowax et son spectre IR) dans 250 ml de n-Pentane ont été additionnés à haute dilution en huit heures à 350 ml de n-Pentane, irradiés et parcourus par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré au total vingt cinq heures.

Le n-Pentane a été distillé sur Dufton ; après distillation sous vide, on recueille :

Fraction A : 0,9 g 24 % Eb_{15} = 78°C n_D^{25} = 1,5280
Fraction B : 0,8 g 8 % $Eb_{0,1}$ = 135°C
Fraction C : 1,65 g 43 % indistillables.

La fraction A, d'après ses CPV sur Carbowax 20 M (180°C - 2 ml/s) et sur SE 30 % (180°C - 2 ml/s), contient

essentiellement un seul composé et des traces de thiol de départ Ses spectres IR et de RMN confirment cette observation. Le composé obtenu est le thiacyclooctène-2.

Thiacyclooctène-2 (voir appendice n° 9)

SM = M^+ : 128,0661 calculée pour $C_7H_{12}S$

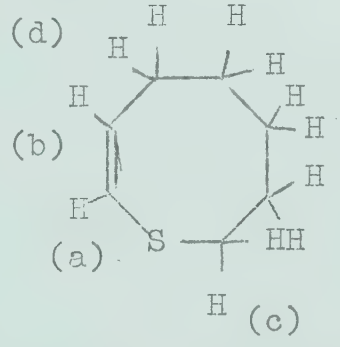
Analyse élémentaire :	C	H
Calculé :	65,6	8,6
Trouvé :	65,7	8,6

I.R. : 3005, 2930, 2860, 1600, 1480, 1460, 1360, 1290, 1240, 1210, 1170, 1140, 1095, 1065, 1030, 1010, 950, 925, 860, 790, 760, 735, 720, 690, 655, 620, 520 cm^{-1}.

U.V. : n-Hexane λ^1_{max} = 2070 Å

λ^2_{max} = 2490 Å

R.M.N. : A60 - CCl_4



(a) 1H, 6,20 ppm, $\overline{ABX_2}$, deux pics (un très petit), J_{ab}=9,5 Hz

(b) 1H, 6,00 ppm, $\overline{ABX_2}$, quatre pics, J_{ab} = 9,5 Hz
J_{bd} = 9 Hz

(c) 2H, 2,79 ppm, triplet, J_{ce} = 5 Hz

(d) 2 H, 2,50 ppm, quadruplet élargi, J_{bd} = 9 Hz
J_{be} = 5 Hz

(e) 6H, 2,0 à 1,5 ppm, massif complexe.

C-1.2.16 Octyne-6 thiol-1

Essai n° 49 : M_1, TQ 81, 36°C

7 g de thiol (n_D^{20} = 1,4895, pur à plus de 95 % d'après son spectre IR) dans 200 ml de n-Pentane, ont été additionnés à haute dilution en trois heures à 250 ml de n-Pentane,

irradiés et parcourus par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré au total quarante heures.

Après distillation du n-Pentane, on distille sous vide le résidu :

Fraction A : 2,2 g 31 % $Eb_{0,1}$ = 44°C
Fraction B : 1,1 g 16 % $Eb_{0,1}$ = 140-145°C (IR)
Fraction C : 2,3 g 33 % indistillables

L'analyse élémentaire de la fraction A correspond à celle d'un mélange d'isomères de formule brute $C_8H_{14}S$:

	C	H
Calculé :	67,4	9,8
Trouvé :	66,5	9,8

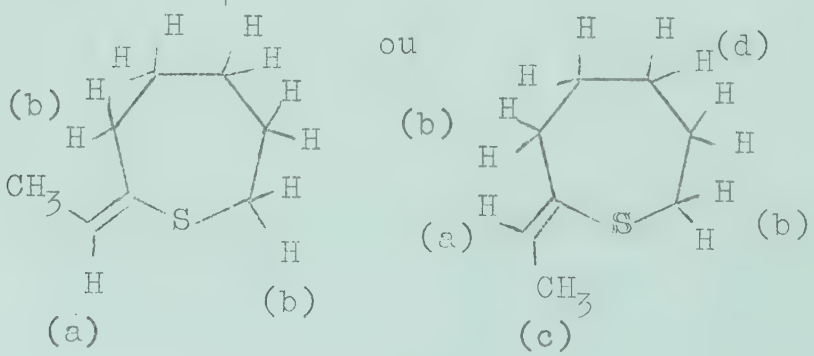
D'après sa CPV sur Carbowax 20 M (180°C - 2 ml/s) la fraction A est un mélange de plusieurs composés, deux étant en proportion beaucoup plus importante ; ils représentent environ 80 % du mélange avec respectivement les proportions de 50 et 30 %.

Après leur isolement en CPV préparative, les 50 % correspondent, d'après leurs spectres IR et de RMN, au thiol de départ et des 30 % probablement à l'éthylidène-2 thiacycloheptane. (Fraction B : analyse élémentaire $C_{16}H_{28}S_2$).

Ethylidène-2 thiacycloheptane

I.R. : 3080, 2980-2850, 1620, 1450, 1380, 1250, 1210, 1150, 1040, 980, 960, 915, 870, 820, 770, 745, 630, 530 cm^{-1}.

R.M.N. : A60 - CCl_4



(a) 1 H, 5,8 ppm, massif complexe
(b) 4H , 2,8-2,2 ppm, massif complexe
(c) 3H, 1,98 ppm, singulet très élargi
(d) 6H, 1,9-1,4 ppm, massif.

C-1.2.17 Phényl-7 heptyne-6 thiol-1

Essai n° 50 : M_1, TQ 81, 36°C

8,5 g de thiol (n_D^{22}= 1,5750, pur à 95 % d'après son spectre IR) dans 200 ml de n-Pentane, ont été additionnés à haute dilution en sept heures à 300 ml de n-Pentane, irradiés et parcourus par un bullage d'azote. L'irradiation a duré au total trente sept heures. Il se forme des polymères sur la lampe.

Après distillation du n-Pentane, on recueille sous vide :

Fraction A : 3 g 35 % $Eb_{0,2}$ = 117°C n_D^{22} = 1,5750
Fraction B+C : 3 g 35 % indistillables.

Le spectre IR de la fraction A est superposables à celui du thiol de départ.

C-1.2.18 Octyne-7 thiol-1

Essai n° 51 : M_2, TQ 81, 36°C

7,1 g de thiol (n_D^{15} = 1,4850, pur à plus de 95 % d'après sa CPV sur SE 30 % et son spectre IR) dans 200 ml de n-Pentane, ont été additionnés à haute dilution en huit heures à un litre de n-Pentane, irradié et parcouru par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré au total trente et une heures. Il se forme des polymères sur la lampe.

Le n-Pentane a été distillé sur Dufton. Par distillation du résidu, on recueille :

Fraction A : 0,65 g 9 % $Eb_{0,7}$ = 55-60°C
Fraction B : 0,65 g 9 % $Eb_{0,01}$= 150-160°C
Fraction C : 2,1 g 30 % indistillables.

La fraction A d'après sa CPV sur SE 30 % (170°C-3 ml/s) est constituée par deux composés dans les proportions de 20 et 80 %. Après leur isolement en CPV préparative et d'après leurs spectres IR et RMN, le composé mineur (20 %) est le thiol de départ, l'autre (80 %) le thiacyclononène-2.

Thiacyclononène-2 (voir appendice n° 10)

SM : M^+ = 142,0819. Calculée pour $C_8H_{14}S$

Analyse élémentaire :

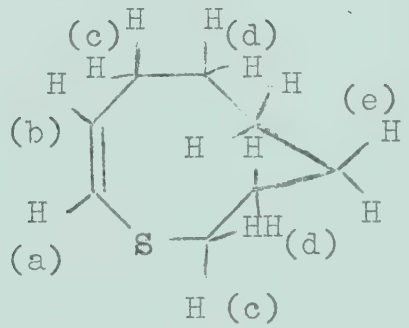
	C	H
Calculé :	67,4	9,8
Trouvé :	67,7	9,7

I.R. : 3000, 2960-2850, 1605, 1460, 1420, 1360, 1330, 1280, 1265, 1150, 1070, 1040, 960, 910, 845, 810, 730, 705, 650, 630, 525 cm^{-1}.

U.V. : n-Hexane λ^1_{max} = 2120 Å

λ^2_{max} = 2650 Å

R.M.N. : A 60 - CCl_4



(a) 1H, 6,21 ppm, $\underline{A}BX_2$, deux pics, J_{ab} = 8,5 Hz

(b) 1H, 5,92 ppm, $A\underline{B}X_2$, quatre pics (un confondu avec A)

J_{ab} = 8,5 Hz

J_{bc} = 8,5 Hz

(c) 4H, 2,75-2,3 ppm, massif

(d) 4H, 1,8-1,5 ppm , massif

(e) 4H, 1,5-1,1 ppm, massif

C-1.2.19 Nonyne-8 thiol-1

Essai n° 52 : M_6, TQ 150, 25°C

6,36 g de thiol (n_D^{25} = 1,4770, pur à 95 % d'après son spectre IR) dans 350 ml de cyclohexane, ont été irradiés pendant vingt heures. La solution est parcourue par un bullage d'azote.

Il se forme un dépôt important de polymères sur la lampe. Il faut le nettoyer toutes les heures.

Le cyclohexane a été distillé lentement sur Dufton. Par distillation sous vide, on recueille :

Fraction A : 0,074 g 1,2 % $Eb_{0,05}$ = 50-60°C
Fraction B+C : 5,4 g 85 % indistillables.

Le CPV sur Carbowax 20 M (180°C - 2 ml/s) de la fraction A donne quatre pics. D'après son spectre IR, la fraction A contient un composé ayant une triple liaison (3310, 2120 et 630 cm^{-1}) et un ou des composés ayant une double liaison (3080, 3005, 1650, 1620, 990, 955, 940, 910 cm^{-1}). Son spectre de RMN présente un pic à 6,1 ppm.

C-1.3 Etude de la fraction de distillation B résultant de la cyclisation de certains thiols acétyléniques.

C-1.3.1. Pentyne-4 thiol-1

(Essais n° 3 - 5 - 6 - 7 - 8 - 9 - 10 - 12 - 17 - 23 - 24) B

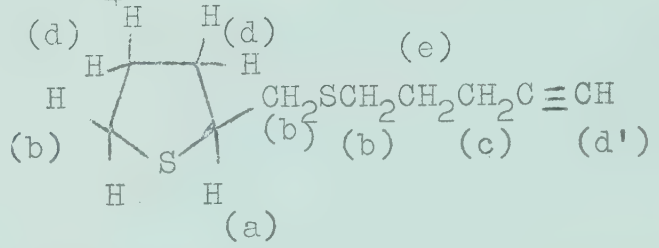
Les fractions B de tous ces essais présentent des spectres IR ou de RMN identiques. L'analyse élémentaire, effectuée pour quelques uns, correspond à une formule brute en $C_{10}H_{16}S_2$.

Essai n° 7 :

	C	H
Calculé :	60,05	8,06
Trouvé :	60,08	7,96

I.R. : 3300, 2960-2920, 2880, 2130, 1520, 1460, 1360-1320, 1300, 1280, 1260, 1230, 1170, 1100, 1015, 990, 970, 905, 845, 760, 630, 540, 510 cm^{-1}.

R.M.N. : HA 100 - CCl_4



(a) 1H, 3,41 ppm, 8 pics élargis, (J_{ab} = 8 Hz ; J_{ad} = 6,5 Hz)

(b) 6H, 2,9-2,5 ppm, massif complexe

(c) 2H, 2,25 ppm, triplet dédouble, J_{ce} = 7,5 Hz, $J_{cd'}$ = 2,5 Hz

(d) 5H, 2,2-1,9 ppm, massif complexe

et

(d') , 1,95 ppm, doublet, $J_{cd'}$ = 2,5 Hz

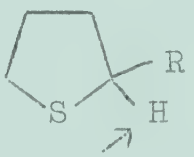
(e) 2H, 1,9-1,6 ppm, quintuplet, $J_{ec} = J_{eb}$ = 7,5 Hz

Ces spectres IR et RMN figurent à l'appendice n°17.

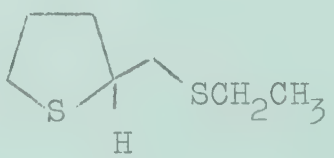
À la CPV sur Carbowax 20 M (200°C - 1 ml/s) ou sur SE 30 % (200°C - 1 ml/s), ces fractions B donnent un seul pic.

L'infrarouge indique la présence d'une triple liaison (3300, 2130, 630 cm^{-1}) et l'absence de double liaison.

La présence d'un hydrogène (a) plus déblindé que les autres est en accord avec un cycle à cinq chaînons substitué : (156-a)

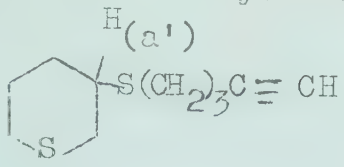


(3,3-3,2 ppm)

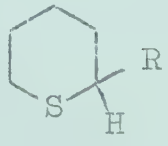


essai n° 64 (3,5-3,2 ppm)

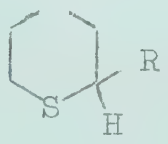
Dans l'éventualité d'un cycle à six chaînons :



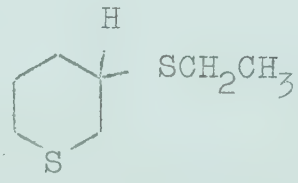
l'hydrogène (a') serait moins déblindé (156-a)



en dessous de 2,8 ppm



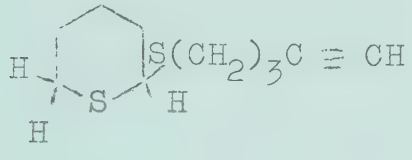
en dessous de 3 ppm

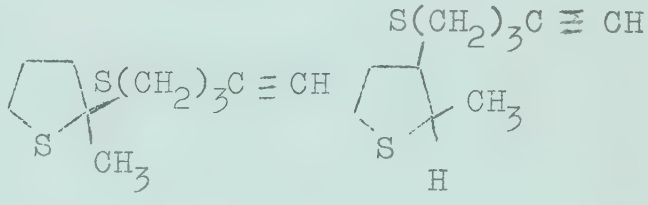


essai n° 64 en dessous de 3 ppm

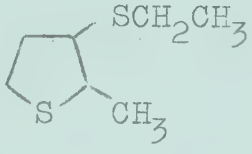
Toutefois, on ne peut pas exclure avec nos moyens d'analyse la formation d'une faible proportion (inférieure à 20 %) du dimère avec un cycle à six chaînons.

D'autre part il ne peut pas s'agir du disulfure de pentyne-4 (voir appendice n° 22) ni des cycles :





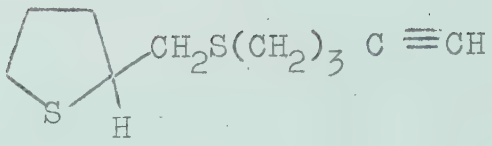
qui auraient des spectres de RMN nettement différents avec d'autres intégrations que celles que nous observons. Dans le cas du dernier cycle le spectre de RMN de :



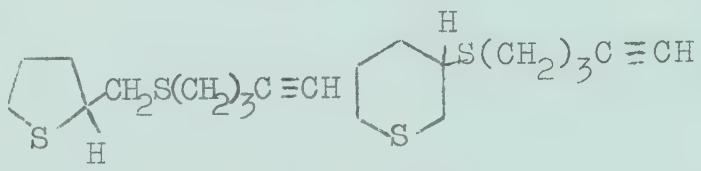
(essai n° 64)

montre que les hydrogène du groupement méthyle donneraient un doublet à 1,26 ppm.

Les fractions B de tous ces essais sont donc essentiellement constituées par le cycle à cinq chaînons :



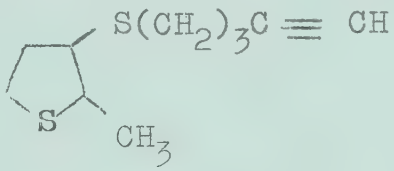
Pour les essais n° 7, 23, 24 (voir spectres IR et de RMN : appendice n° 17) d'après les integrations on a :



90 10

(Essai n° 2) B

Le spectre IR de la fraction B est pratiquement identique à celui de la série d'essais précédente. On note toutefois des bandes supplémentaires à 1380, 1070, et 785 cm^{-1}. La bande à 1380 cm^{-1} laisserait penser que l'on a un groupement méthyle d'où un mélange du dimère précédent et de



(Essais n° 25 et 26) B

Les analyses élémentaires de la fraction B de ces essais sont en accord avec des composés de formule brute $C_{10}H_{16}S_2$.

	C	H
Calculé :	60,0	8,0
Trouvé :	60,4	8,4

Les spectres IR de ces deux essais sont pratiquement identiques de même que leur spectre de RMN.

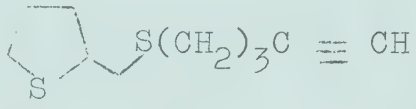
On note, d'après ceux-ci, la présence d'hydrogène

éthylénique.

I.R. : 3020, 1640-1620 cm^{-1}

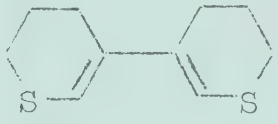
R.M.N. : 5,7 ppm, singulet élargi.

En outre en infrarouge, les bandes caractéristiques de la triple liaison 3300, 2120, 630 cm^{-1} sont beaucoup moins intenses que dans le spectre de

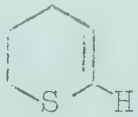


Ces divers éléments laisseraient penser qie l'on a un mélange de plusieurs dimères. L'un d'entre eux pourrait être, pour expliquer la diminution en IR de l'intensité des bandes de la triple liaison et d'après le déplacement chimique et le signal de l'hydrogène éthylénique en RMN, deux cycles à cinq chaînons réunis :

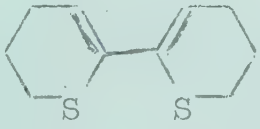
Dans le cas de deux cycles à six chaînons réunis :

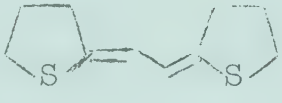


le déplacement chimique de l'hydrogène éthylénique serait plus important :

 > 6 ppm

Il est d'autre part difficile d'envisager d'un point de vue mécanistique, la formation des dimères :

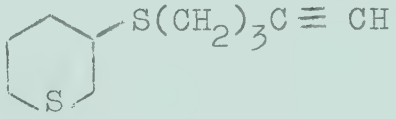




(Essai n° 18) B

La CPV de la fraction B de cet essai au Carbowax 20 M (200°C - 2 ml/s) présente deux pics dans les proportions de 60 et 40 %.

Après isolement des composés correspondent à chacun d'eux en CPV préparative et d'après leurs spectres IR et de RMN, les 60 % correspondent à du disulfure de pentyne-4 (voir appendice n°), et les 40 % à un mélange de dimères. Dans ce mélange de dimères, l'absence en RMN d'hydrogène à 3,41 ppm et la présence d'une triple liaison en IR, laisserait penser que le dimère avec un cycle à six chaînons en est le constituant majeur :



C-1.3.2 Pentyne-4 thiol-1 plus un autre thiol

(Essais n° 20 et 21) B : pentyne-4 thiol-1 + tertiobutyl mercaptan.

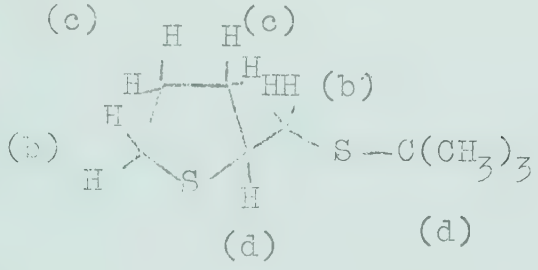
D'après leur analyse élémentaire, les fractions B de ces essais correspondent à des composés de formule brute $C_9H_{18}S_2$.

	C	H
Calculé :	56,6	9,4
Trouvé :	56,7	9,2

Leur spectre IR ne présente pas les bandes caractéristiques de la triple liaison ni celle de double liaison.

En CPV sur carbowax 20 M(200°C - 2 ml/s) la fraction B de l'essai 20 ne présente qu'un seul pic important alors que celle de l'essai 21 donne deux pics dans les proportions de 80 et 20 % environ, le pic majeur correspondant à celui de l'essai 20.

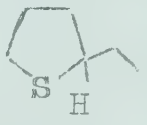
Après isolement en CPV préparative et d'après leur spectre de RMN le composé majeur des essais 20 et 21 est le cycle à cinq chaînons substitué :



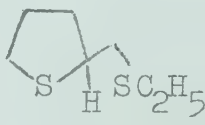
R.M.N. : HA 100 - CCl_4

(a) 1H, 3,45-3,2 ppm, massif complexe semblable à celui de :

(Note)



≡

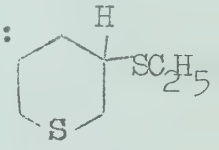


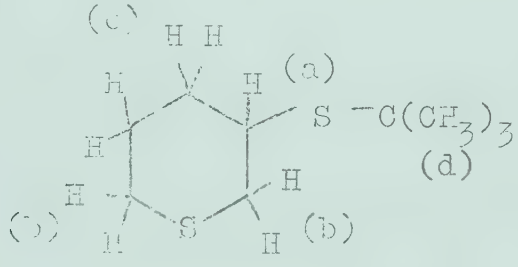
(b) 4H, 2,9-2,5 ppm, deux massifs complexes

(c) 4H, 2,1-1,7 ppm, massif

(d) 9H, 1,27 ppm, singulet.

Les 20 % de l'essai n° 21 sont d'après le spectre de RMN du cycle à six chaînons, substitué (voir essai n° 64 :





R.M.N. : HA 100 - CCl_4

(a) 1H, 2,85 - 2,70 ppm, massif complexe

(b) 4H, 2,65 - 2,35 ppm, massif complexe

(c) 4H, 2,10 - 1,80 ppm, massif complexe

(d) 9H, 1,30 ppm, singulet.

Pour (a) et (b) la même remarque que précédemment peut être faite.

Note : ces deux massifs ont été probablement pertubésppar la présence de deutérium en position (b) et (a), car dans un cas nous avions $HC \equiv C(CH_2)_3SD$ et dans l'autre $(CH_3)_3CSD$.

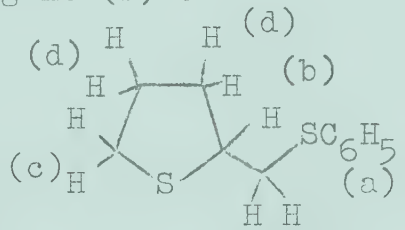
Essai n° 22 : Pentyne-4 thiol-1 + thiophénol

L'analyse élémentaire de la fraction B de cet essai correspond à une formule brute $C_{11}H_{14}S_2$.

	C	H
Calculé :	62,8	6,6
Trouvé :	62,8	6,5

Son spectre IR présente les bandes caractéristiques du groupement phényle. (3060, 3010, 1930, 1850, 1780, 1705, 1580, 740, 690 cm^{-1}). Il n'y a pas de triple liaison ni d'autre double liaison.

Son spectre de RMN permet de lui attribuer la structure d'un cycle à cinq chaînons substitué grâce au déplacement chimique de l'hydrogène (b) :



(c)

R.M.N. : A60 - CCl_4

(a) 5H, 7,25 ppm, massif
(b) 1H, 3,6-3,3 ppm, massif à 7 pics élargis
(c) 4H, 3,1-2,6 ppm, massif complexe
(d) 4H, 2,0-1,8 ppm, massif.

C-1.3.3. Pentyne-4 thiol-1 + thiacyclohexène-2

Essai n° 53 : M_1, TQ 81, 36°C +

1,3 g de thiacyclohexène-2 dans 250 ml de n-Pentane ont été irradiés at parcourus par un bullage d'azote pendant l'addition de 2,8 g de pentyne-4 thiol-1 dilué dans 100 ml de n-Pentane. Cette addition a duré cinq heures.

L'irradiation a été maintenue pendant vingt quatre heures.

Après avoir distillé le n-Pentane, on distille sous vide :

Fraction A :	1,74 g	42%(note)	Eb_{15} = 35°C
Fraction B :	0,8 g	8%	$Eb_{0,05}$ = 100-120°C
Fraction C :	0,65 g	16 %	indistillables.

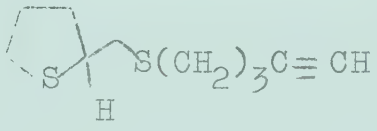
La fraction A d'après son spectre IR et sa CPV sur Carbowax 20 M (135°C - 1 ml/s) est composée par 90 % de thiacyclohexène-2 et 10 % de méthylène-2 thiacyclopentane.

L'analyse élémentaire de la fraction B correspond à une formule brute $C_{10}H_{16}S_2$:

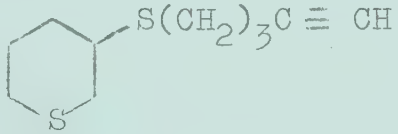
	C	H
Calculé :	60,0	8,0
Trouvé :	59,9	8,1

Le spectre IR de cette fraction est superposable à celui de la fraction B de l'essai n° 7 (voir § C-1.3.1) avec deux bandes de faible intensité en plus à 1180 et 940 cm^{-1}.

Son spectre de RMN est aussi semblable à celui de la fraction B de l'essai n° 7 avec une légère exaltation d'un pic à 2,0 ppm. Ces résultats sembleraient montrer que la fraction B est constituée essentiellement par le dimère avec un cycle à cinq chaînons substitué :



auquel s'ajoute, peut-être le cycle à six chaînons substitué



(30 %)

D'après les intensités des intégrations en RMN :

Note : Ces rendements sont calculés à partir des quantités additionnées de pentyne-4 thiol-1 et de thiacyclohexène-2.

H à 3,5 ppm : 0,9 cm
H compris entre 3 et 1,6 ppm = 20 cm.

si X et Y sont les proportions respectives des cycles à cinq et six chaînons substitué, où x l'intégration de 1H, on a :

$$(16\,X + 15\,Y)x = 20$$
$$x.1 = 0,9$$
et $X+Y = 1$

d'où on tire $X = 70\ \%$ et $Y = 30\ \%$

C-1.3.4. Addition de l'éthyl mercaptan sur le phénylacétylène

Essai n° 54 : M_3, TQ 81, 36°C sans haute dilution - Pyrex

3,1 g d'éthyl mercaptan (0,05 mole) dans 100 ml de n-Pentane ont été additionnés en deux heures à 5 g de phénylacétylène (0,05 mole) dans 250 ml de n-Pentane, irradiés et parcourus par un bullage d'azote.

L'irradiation a duré au total vingt quatre heures.

Ces conditions expérimentales sont semblables à celles des essais n°7, 23 et 24 de cyclisation du pentyne-4 thiol-1.

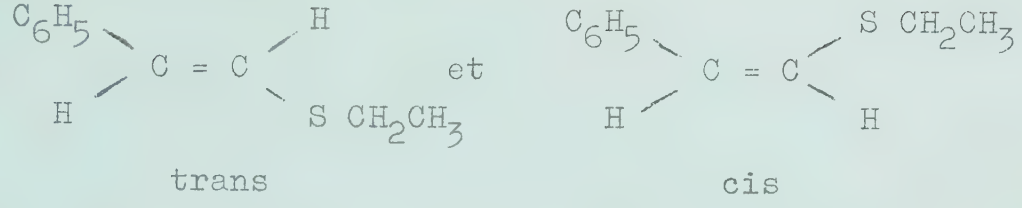
Après distillation du n-Pentane, on recueille :

Fraction A : 2,1 g 42 % $Eb_{12} = 32°C$
Fraction B : 3,15 g 38 % $Eb_{12} = 126°C$
Fraction C : 0,3 g - indistillables.

La fraction A d'après son spectre IR et sa CPV sur Carbowax 20M (100°C - 1 ml/s) est constituée uniquement par du phénylacétylène.

La fraction B, d'après sa CPV sur Carbowax 20M (180°C-0,5 ml/s) est constituée par un seul produit. Son spectre de masse attribue à ce composé une masse de 164 qui correspond à $C_6H_5CH = CH\ S\ CH_2CH_3$. Les spectres IR et de RMN de cette fraction sont en accord avec cette attribution. Le spectre de RMN indique la présence des deux isomères cis et trans

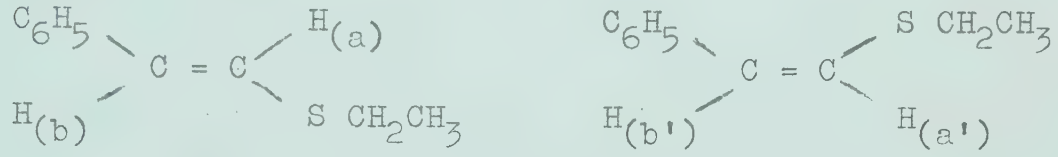
possibles ; ce spectre est semblable à celui :



trans et cis

obtenu par OSWALD et ses collaborateurs[99]. Les valeurs de J. calculées par ces auteurs sont indiquées entre parenthèses.

R.M.N. : HA 100 - CCl_4



(a) 6,68 ppm, d, J_{ab} = 15,6 Hz (15,7)
(a') 6,38 ppm, d, $J_{a'b'}$ = 11,0 Hz (11,0)
(b) 6,32 ppm, d, J_{ba} = 15,6 Hz
(b') 6,08 ppm, d, $J_{b'a'}$ = 11,0 Hz

Le rendement de ces composés de mono-addition 38 % (0,019 mole) a été calculé à partir de la quantité de phényl acétylène mise à réagir (0,05 mole).

C-1.3.5. Autres thiols acétyléniques

Les analyses élémentaires que nous avons obtenues pour la fraction B des essais de cyclisation des autres thiols acétyléniques n'ont été concordantes que pour les essais n° 34 ($CH_3C\equiv C(CH_2)_2SH$), n° 38 ($HC\equiv C(CH_2)_4SH$) et n° 49 ($CH_3C\equiv C(CH_2)_5SH$). Ces analyses correspondent alors à la formule brute d'un dimère.

(Essai n° 34) B : $C_{10}H_{16}S_2$

	C	H
Calculé :	60,0	8,0
Trouvé :	60,2	7,9

(Essai n° 38) B : $C_{12}H_{20}S_2$

	C	H
Calculé :	63,2	8,8
Trouvé :	63,2	8,8

(Essai n° 49) B : $C_{16}H_{18}S_2$

	C	H
Calculé :	67,6	9,9
Trouvé :	67,6	9,8

Les spectres infrarouge de toutes les fractions B que nous avons pu isoler après les essais de cyclisation des thiols acétyléniques autres que le pentyne-4 thiol-1 présentent tous les bandes caractéristiques des triples liaisons.

Certains, comme dans les cas de l'hexyne-4 thiol-1 de l'hexyne-5 thiol-1 de l'heptyne-6 thiol-1 et de l'octyne-6 thiol-1, ont aussi les bandes caractéristiques d'une double liaison éthylénique.

En outre, dans les cas de l'octynè-6 thiol-1 (essai n° 49) et de l'heptyne-6 thiol-1, on note aussi la présence d'une fonction thiol (2540 cm^{-1}). On pourrait donc avoir les dimères non cycliques :

$$RC \equiv C(CH_2)_nS - \underset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}} = CH - (CH_2)_nSH$$

et

$$RC \equiv C(CH_2)_nS - \underset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}} - (CH_2)_nSH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \underset{\displaystyle C}{\overset{\displaystyle \|}{}}$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad R \diagup \quad \diagdown H$$

C-1.4. Irradiations du thiacyclohexène-2 et du méthylidène-2 thiacyclopentane

C-1.4.1. Irradiations du thiacyclohexène-2

Essai n° 55 : M_3, TQ 81, 36°C

1,2 g de thiacyclohexène-2 pur à plus de 95 % d'après son spectre IR dans 150 ml de n-Pentane ont été irradiés pendant vingt quatre heures.

La solution est parcourue par un léger bullage d'azote. Il se forme un léger dépôt sur les parois du ballon en Pyrex. Après avoir distillé le n-Pentane, on recueille par distillation sous vide (Eb_{12} = 32°C) 0,9 g (75 %) de thiacyclohexène-2 d'après son spectre IR. Il reste environ 0,1 g (10 %) de liquide visqueux que nous n'avons pas pu distiller.

Essai n° 56 : M_1, TQ 81, 36°C

3,6 g de ce cycle pur à plus de 90 % d'après son spectre IR et sa CPV sur Carbowax 20 M (120°C - 1 ml/s) dans 250 ml de n-Pentane ont été irradiés pendant quarante deux heures. La solution est parcourue par un bullage d'azote. Il se forme un léger dépôt sur la lampe plongeante.

Après distillation du n-Pentane, on recueille 2 g (55 %) (Eb_{12} = 32-33°C) de thiacyclohexène-2 d'après son spectre IR.

C-1.4.2. Irradiation du méthylène-2 thiacyclopentane

La pureté de ce cycle, préparé par cyclisation nucléophile (§ C-2.1) a été vérifiée par R.M.N. et I.R.

Essai n° 57 : M_3, TQ 81, 36°C

2,9 g de méthylène-2 thiacyclopentane (pur d'après IR et RMN) dans 150 ml de n-Pentane ont été irradiés pendant vingt quatre heures. La solution est parcourue par un bullage d'azote. Il se forme un léger dépôt sur les parois du ballon en Pyrex au niveau des brûleurs des lampes irradiants.

Après distillation du n-Pentane, on recueille 2,2 g (76 %) (Eb_{12} = 32°C) de ce cycle d'après son spectre IR. Il reste 0,1 g (4 %) de liquide visqueux que nous n'avons pas pu distiller.

Essai n° 58 : M_3, TQ 81, 50°C

1,8 g de ce cycle dans 150 ml de n-Hexane ont été irradiés à 50°C pendant vingt quatre heures. La solution est parcourue par un bullage d'azote. Il se forme un léger dépôt sur les parois du ballon Pyrex.

Après distillation du n-Hexane, on recueille 1,2 g (67 %) (Eb_{12} = 32°C) du cycle de départ d'après ses spectres IR et de RMN. Il reste 0,2 g (11 %) de liquide visqueux que nous n'avons pas pu distiller.

Essai n° 59 : M_3, TQ 81, 50°C, 1 % de benzène.

2,5 g de ce cycle dans 150 ml de n-Hexane contenant 0,15 ml de benzène ont été irradiés à 50°C pendant vingt quatre heures.

Après distillation du n-Hexane et du benzène, on recueille 1,2 g (40 %) (Eb_{12} = 32°C) d'un mélange contenant 95 % du cycle de départ et 5 % de méthyl-2 thiacyclopentène-2 d'après son spectre de RMN. Il reste 0,4 g (16 %) de produits non distillés.

Le méthyl-2 thiacyclopentène-2 a été authentifié grâce à ses spectres IR, RMN et SM après préparation soit à partir de la pentanone-4 thiol-1, soit après transposition du méthylène-2 thiacyclopentane en CPV (introduction § C-1).

Essai n° 60 : M_3, TQ 81, 81°C

1,9 g de ce cycle dans 150 ml de cyclohexane purifié ont été irradiés pendant vingt quatre heures. La solution est parcourue par un bullage d'azote. Il se forme un léger dépôt.

Après distillation du cyclohexane, on recueille 1g (51 %)(Eb_{12} = 32°C) d'un mélange contenant 94 % de méthyl-2 thiacyclopentène-2 et 6 % du cycle de départ, d'après son spectre de RMN. Il reste 0,4 g de produits que nous n'avons pas pu distiller (20 %).

Essai n° 63 : Température ambiante en présence de D_2O

0,85 g de ce cycle ont été agité fortement pendant vingt quatre heures en présence de D_2O (deutérée à plus de 95 %) sous atmosphère d'azote à la température ambiante.

Après extraction au tétrachlorure de carbone, on recueille par distillation 0,6 g (70 %)(Eb_{12} = 32-34°C) qui sont composés par 67 % de méthyl-2 thiacyclopentène-2 et par 37 % du cycle de départ d'après le spectre de RMN.

C-1.4.3. Irradiation du thiacyclohexène-2 et du méthylène-2 thiacyclopentane en présence d'éthylmercaptan.

Essai n° 64 : M_3, TQ 81, 36°C

A 1g d'un mélange contenant 83 % de thiacyclohexène-2 ($0,83.10^{-2}$ mole) et 17 % de méthylène-2 thiacyclopentane ($0,17.10^{-2}$ mole) d'après son spectre de RMN, dilué dans 200 ml de n-Pentane nous avons ajouté 0,95 g (0,015 mole) d'éthyl mercaptan. Cette solution, sous atmosphère d'azote et chauffée à reflux, a été irradiée pendant vingt quatre heures.

Après distillation du n-Pentane, on recueille par distillation sous vide 1,1 g d'un mélange qui a distillé à 40-50°C sous 13 mm de mercure puis à 120-124°C. Il reste des traces de polymères.

La CPV de ce mélange sur Carbowax 20 M (165°C - 1 ml/s) présente 4 pics dont les aires ont des pourcentages respectifs de 0,1 %, 39 %, 3 %, et 58 %(note). Les deux

Note : ces pourcentages sont en accord avec le spectre de RMN de ce mélange qui indique la présence de 40 % de thiacyclohexène-2.

Essai n° 60 bis : reflux dans le cyclohexane à 81°C à l'abri de la lumière.

2,2 g de ce cycle dans 100 ml de cyclohexane ont été chauffés à reflux du cyclohexane (81°C) pendant vingt quatre heures, sous atmosphère d'azote, à l'abri de la lumière.

Après distillation du cyclohexane, on recueille 1,35 g (62 %)(Eb_{12} = 34°C) du cycle de départ d'après ses spectres IR et de RMN. Il reste des traces de polymères.

Essai n° 61 : M_3, TQ 81, 90°C

0,75 g de ce cycle dans 100 ml de n-Heptane pur ont été irradiés pendant huit heures sous atmosphère d'azote. Il se forme un dépôt sur les parois du ballon.

Après distillation lente du n-Heptane sur Dufton, on recueille 0,02 g 3 % (Eb_{12} = 35°C) qui d'après son spectre IR est le méthyl-2 thiacyclopentène-2. Il reste 0,2 g de polymères non distillés (27 %).

Essai n° 62 : M_6, TNN 15/32, 20°C

0,5 g de ce cycle dans 250 ml de n-Pentane, parcourus par un bullage d'azote ont été irradiés pendant vingt quatre heures. Il se forme un dépôt sur les parois du réacteur.

Après distillation du n-Pentane on recueille : 0,025 g (5 %)(Eb_{12} = 30-50°C) qui contiennent d'après ses spectres IR et de RMN des traces de méthyl-2 thiacyclopentène-2 et semble-t-il de composé allénique (IR : 1960 cm^{-1}, vibration d'élongation C=C=C).

Il reste 0,3 g (60 %) de produits dont nous avons pu distiller une partie. Le spectre de RMN de cette partie distillée n'est pas interprétable.

Un second assai, dans les mêmes conditions, nous a donné les mêmes résultats.

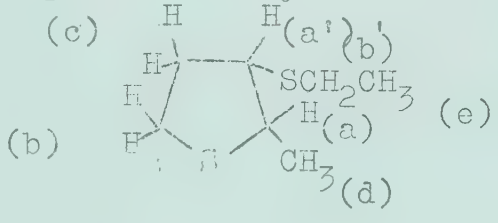
premiers pics 0,1 % et 39 % correspondent respectivement au volume de rétention du méthyl-2 thiacyclopentène-2 et du thiacyclohexène-2. Il reste donc $0;43.10^{-2}$ mole de thiacyclohexène-2 qui n'ont pas réagit et il s'est formé $0,001.10^{-2}$ mole de méthyl-2 thiacyclopentène-2.

Les produits correspondant aux deux pics ayant les pourcentages 3 et 58 % ont été isolés par CPV préparative. Leurs analyses élémentaires indiquent que ces produits ont pour formule brute : $C_7H_{14}S_2$:

	C	H
Calculé :	51,8	8,6
Trouvé :	52,3	8,5

Il s'agit donc de produits d'addition de l'éthyl mercaptan sur la double liaison des cycles.

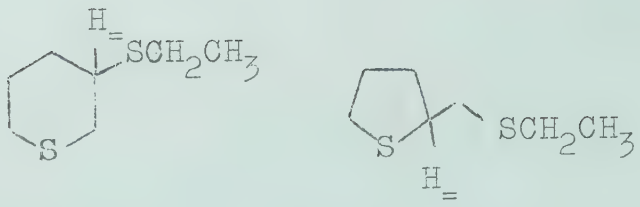
D'après son spectre de RMN, les 3 % qui représentent ($0,002.10^{-2}$ mole) correspondent au cycle :



R.M.N. : HA 100 - CCl4

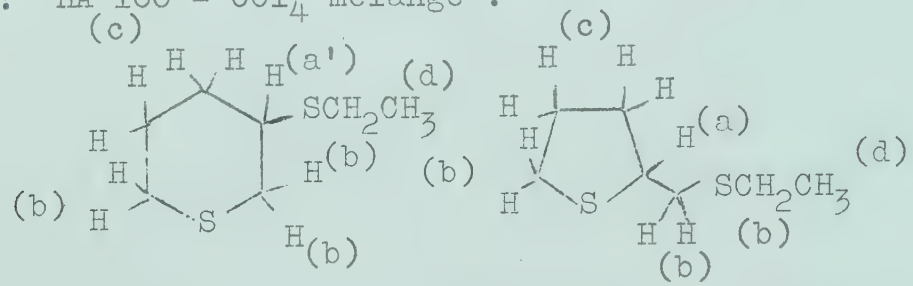
(a) ; (a') 2H, 3,5-3,2 ppm, 7 raies
(b) 2H, 3,0-2,75 ppm, plusieurs raies
(b') 2H, 2,55 ppm, quadruplet $J_{b'c}$ = 7,5 Hz
(c) 2H, 2,2-1,8 ppm, massif complexe
(d) 3H, 1,26 ppm, doublet, J_{bd} = 6,5 Hz
(e) 3H, 1,28 ppm, triple, $J_{b'e}$ = 7,5 Hz

Les 58 % correspondent d'après le spectre de RMN à un mélange constitué par les deux cycles :



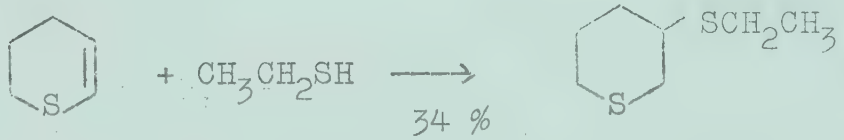
qui d'après les hauteurs des integrations des hydrogène soulignés sont respectivement dans les proportions de 70 et 30 % ce qui représente $0,28.10^{-2}$ mole du cycle à 6 chaînons et $0,12.10^{-2}$ mole du cycle à 5 chaînons(note).

R.M.N. : HA 100 - CCl_4 mélange :

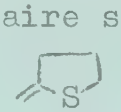


	hauteur de l'integration en cm	nb d'hydrogène	déplacement chimique en ppm	allure du massif couplage
(a)	0,8	30% de 1H	3,6-3,3	massif complexe
(a')	1,9	70% de 1H	2,95-2,75	massif complexe
(b)	16	6H	2,7-2,3	massif complexe
(c)	11	4H	2,2-1,8	massif
(d)	8	3H	1,25	triplet (J_{dc}=7,5Hz)

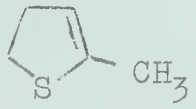
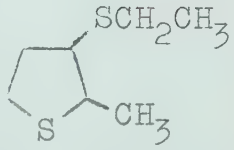
Les rendements en produits d'addition se calculent donc ainsi :

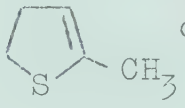


$0,83.10^{-2}$ mole $\qquad$ $0,28.10^{-2}$ mole

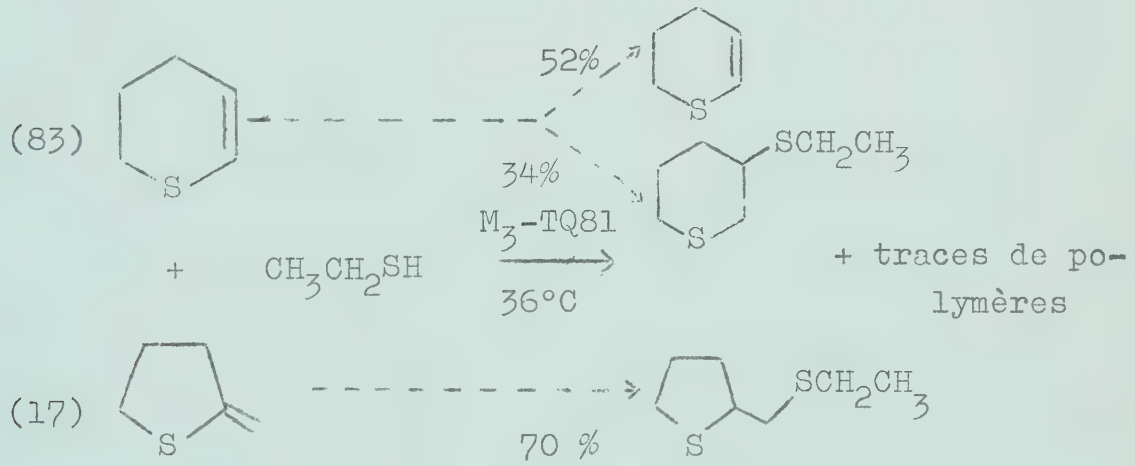
Note : vu la proportion initiale de chacun des cycles éthyléniques 83 et 17 % cette attribution peut se faire sans ambiguïté puisque ne peut pas donner  (essais n° 55, 56 et 53).

$0{,}17.10^{-2}$ mole $0{,}12.10^{-2}$ mole

Les faibles rendements en  et 

(au total $0{,}003.10^{-2}$ mole) peuvent être dûs à la présence de traces de  dans le mélange des cycles de départ.

Résumé schématique :



C-2 CYCLISATIONS NUCLEOPHILES

C-2.1 Pentyne-4 thiol-1

Essai n° 300 : dans le méthanol en présence de méthanolate de sodium

Dans un litre de méthanol anhydre nous avons mis 3,5 g de sodium propre ; après formation du méthanolate nous avons additionné en quatre heures 5,48 g de thiol (0,05 mole environ) dissout dans 500 ml de méthanol anhydre.

Après quatre vingt dix heures de reflux et d'agitation nous avons distillé lentement sur une grande colonne à remplissage de tantale 1,4 l de méthanol. La solution restante a été neutralisée avec de l'acide chlorhydrique dilué puis extraite plusieurs fois à l'éther. Les phases éthérées, lavées à l'eau, ont été séchées sur sulfate de magnésium. Après évaporation de l'éther et de l'alcool restant, le résidu pateux est indistillable.

Essai n° 301 : mode expérimental général

Le pentyne-4 thiol-1 a été cyclisé suivant le mode expérimental décrit au paragraphe III-1.1, c'est-à-dire par hydrolyse du sel de thiouronium du chloro-1 pentyne-4 avec de la soude à chaud (60°C).

Le rendement en produit distillé est de 59 % (Eb_{20} = 42°C). Il s'agit uniquement du méthylène-2 thiacyclopentane d'après ses spectres IR et de RMN (voir identification § III-5)(appendice n° 1).

Lorsqu'on opère à température plus élevée (plus de 80°C), le rendement en méthylène-2 thiacyclopentane diminue (25 à 30 %).

C-2.2 Butyne-3 thiol-1

Essai n° 302 : cyclisation lors de la préparation du thiol

Cette cyclisation, dans des conditions nucléophiles, a été observée lors de l'hydrolyse du sel de thiouronium du bromo-1 butyne-3 par de l'ammoniaque (29 %) à 45°C (cf. § A-4.3). Dans le mélange distillé (Eb_{40} = 43°C), la CPV sur Carbowax 20M (130°C - 1 ml/s) indique la présence de deux composés dans les proportions de 90 % et 10 %. Le spectre infrarouge de ce mélange présente les bandes caractéristiques des groupements :

- triple liaison : 3300, 2100, 640 cm^{-1}
- double liaison : 3070, 3050, 1580 cm^{-1}
- fonction thiol : 2550 cm^{-1}

Le composé mineur a un volume de rétention qui correspond au butyne-3 thiol-1. Le composé majeur (Rdt : 45 % à partir du sel de thiouronium) a été isolé en CPV préparative et identifié par analyse spectrale au thiacyclopentène-2 (IR, RMN, UV)(voir appendice n° 4).

Thiacyclopentène-2 :

		C	H
Analyse :	Calculé	: 55,8	7,0
	Trouvé	: 55,7	7,3

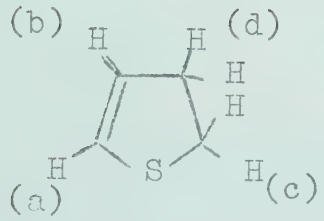
I.R. : 3070, 3050, 2980-2850, 1580, 1430, 1420, 1290, 1255, 1000 980, 910, 780, 670, cm^{-1}.

Ce spectre IR est superposable à celui publié dans "Infrared Spectral Data" pour le thiacyclopentène-2(273)

U.V. : dans cyclohexane λ^1_{max} = 2100 Å
λ^2_{maw} = 2430 Å

(273) "Infrared Spectral Data", 1963, Série n° 2586.

R.M.N. : A60 - CCl_4



(a) 1H, 6,15 ppm, $\overline{=}ABX_2$; J_{ab} = 5 Hz ; J_{ad} = 2 Hz
(b) 1H, 5,6 ppm, $\overline{=}ABX_2$; J_{ab} = 5 Hz ; J_{bd} = 2,5 Hz
(c) 2H, 3,2 ppm, massif complexe
(d) 2H, 2,9-2,5 ppm, massif complexe.

C-2.3. Hexyne-5 thiol-1

Essai n° 303 : dans le THF avec $NaNH_2$

4,58 g de thiol dans 50 ml de THF anhydre ont été additionnés en trois heures à 200 ml de THF anhydre contenant 2 g d'amidure de sodium. La solution pâteuse qui se forme, a été agitée et chauffée à reflux pendant soixante heures. Après refroidissement nous avons ajouté un peu d'eau froide. Ce mélange est séché sur sulfate de magnésium. Après distillation du THF, nous avons recueilli, 1,6 g de produit ($Eb_{0,7}$ = 19-21°C) (35 %). Les CPV de ce mélange sur Ucon Polar et sur SE 30 % indiquznt qu'il est composé de quatre produits : méthylène-2 thiacyclohexane (60 %), thiol de départ (20 %), thiacycloheptène-2 (10 %) et probablement méthyl-2 thiacyclohexène-2 (10 %). Le spectre infrarouge de ce mélange présente les bandes caractéristiques de chacun de ces composés. Les volumes de rétention de ces trois hétérocycles correspondent à ceux d'échantillons précédemment isolés et identifiés après cyclisation radicalaire (méthylène-2 thiacyclohexane : § C-1.28 ; thiacycloheptène-2 , § C-1.2.8 ; méthyl-2 thiacyclohexène-2 : § C-1.2.3).

Essai n° 304 : mode expérimental général

La CPV sur SE 30 % (140°C - 1 ml/s) de la fraction distillée (Eb_{11} = 47°C) donne trois pics : un grand (environ 95 %) encadré par deux petits. Ces deux derniers correspondent respectivement aux volumes de rétention de l'hexyne-5 thiol-1 et du thiacycloheptène-2. De même le spectre de RMN de cette fraction (§ appendice n° 13) montre qu'elle contient des traces de thiol (-S-H ; 1,2 ppm, triplet) et de thiacycloheptène-2 (H-éthyléniques entre 6,3 et 5,9 ppm). Le méthylène-2 thiacyclohexane est le produit majeur (Rdt à partir du sel de thiouronium : 20 %)(voir : identification § C-1.2.8.)(appendice n° 13).

C-2.4 Heptyne-6 thiol-1

Essai n° 305 : mode expérimental général

La fraction distillée (10 % ; Eb_{12} = 70-75°C) a un spectre infrarouge superposable à celui de l'heptyne-6 thiol-1. Il reste une quantité importante de polymères (80 %).

La CPV sur SE 30 % (190°C - 1 ml/s) du produit distillé indique la présence de traces d'un second composé qui n'a pas pu être identifié.

C-2.5 N-butyl N-propargyl éthane thiol-2 amine

Essai n° 306 : à partir du thiol

3 g de ce thiol (0,017 m) ont été agités à 80°C pendant six heures dans 50 ml d'eau contenant 1 g de soude. Après refroidissement nous avons extrait la phase a queuse avec plusieurs fractions d'éther. Les phases éthérées jointes ont été séchées sur tamis moléculaire. Après évaporation de l'éther, nous avons distillé sur Vigreux, 1,5 g ($Eb_{0,3}$ = 48°C)(50 %). Il reste 0,9 g de polymères indistillables (30 %).

La fraction distillée n'est composée d'après sa CPV sur PDEAS (200°C - 1,5 ml/s) que d'un produit : la N-butyl

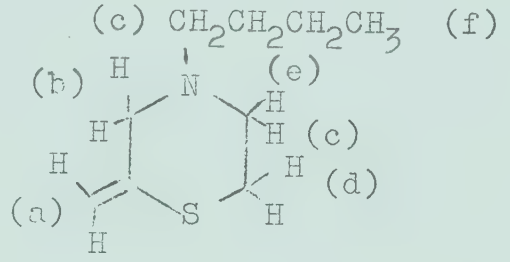
méthylène-3 thia-4 pipéridine identifiée d'après son analyse élémentaire et ses spectres IR et de RMN.

N-butyl méthylène-3 thia-4 pipéridine

		C	H	N
Analyse élémentaire :	Calculé :	62,9	8,1	9,9
	Trouvé :	63,2	8,1	9,8

I.R. : 3070, 2950-2800, 1605, 1450, 1370, 1310, 1260, 1240, 1150, 1120, 1105, 970, 915, 875 cm^{-1}.

R.M.N. : HA 100 - CCl_4



(a) 2H, 5 ppm, deux pics élargis, $J_{ab} < 2$ Hz
(b) 2H, 3,1 ppm, singulet
(c) 4H, 2,65 ppm, massif
(d) 2H, 2,3 ppm, triplet, $J_{dc} = 7$ Hz
(e) 4H, 1,5-1,2 ppm, massif
(f) 3H, 0,9 ppm, triplet, $J_{fe} = 6$ Hz

C-2.6 Sulfure de propargyle et d'éthane thiol-2

Essai n° 307 : mode expérimental général

Les CPV sur SE 30 % (200°C, 2 ml/s) et sur Carbowax 20 M (200°C - 5 ml/s) de la fraction distillée* ne donne qu'un seul pic. Par contre son spectre de RMN indique que l'on a deux composés. L'analyse élémentaire de cette fraction correspond à une seule formule brute $C_5H_8S_2$ (calc. C : 45,4 H : 6,0, Trouvé : C : 45,2, H : 6,0). Ces deux composés sont donc isomères. D'après la RMN il s'agit du méthylène-2 dithianne-1,4 et du méthyl-2 dithia-1,4 cyclohexène-2. La comparaison des intégrations des hydrogène éthyléniques permet-

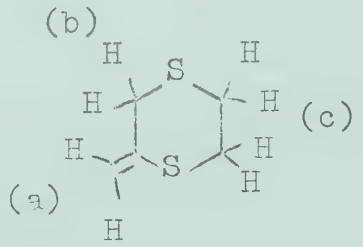
* ($Eb_{0,5}$ = 41°C, 56 %).

tent de leur attribuer les proportions respectives de 85 et 15 %.

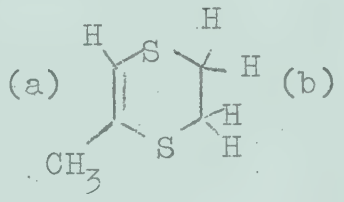
Le spectre infrarouge de cette fraction distillée est en accord avec cette identification.

I.R. : 3080, 3000, 2950-2800, 1600, 1400, 1380, 1280, 1270, 1230, 1210, 1140, 1095, 895, 840, 810, 755, 660, 650, 625, 520 cm^{-1}.

R.M.N. : A 60 - CCl_4



(a) 2H, 5,2 ppm, deux pics élargis
(b) 2H, 3,4 ppm, singulet large
(c) 4H, 3ppm , singulet



(a) 1H, 5,8 ppm, singulet large
(b) 4H, 3,1 ppm, massif complexe
(c) 3H, 1,9 ppm, singulet large.

C-2.7 Propargyloxy éthane thiol-2

Essai n° 308 : mode expérimental général

La fraction distillée (51 %, Eb_{16} = 69°C) est constituée, d'après sa CPV sur Carbowax 20 M (210°C - 2 ml/s), par deux produits dans les proportions de 75 et 25 %.

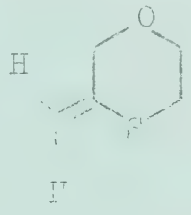
Son spectre de RMN indique aussi la présence de deux composés. Son analyse élémentaire correspond à la formule brute C_5H_8OS (Calc. : C : 51,7, H : 6,9 ; Trouvé : C : 51,4, H : 6,8)

On a donc affaire à deux isomères. Le composé majeur a un volume de rétention identique à celui du oxa-4 thia-1 cycloheptène-2 isolé et identifié après cyclisation radicalaire (cf. § C-1.2.12)(appendice n° 12).

Le second composé, d'après la RMN et l'IR, correspondrait au méthylène-2 oxa-4 thia-1 cyclohexane.

I.R. de la fraction distillée : 3020, 3000, 2950-2820, 1625, 1590, 1440, 1360, 1320, 1300, 1280, 1270, 1220, 1175, 1110, 1040, 1000, 980, 9[illegible]5, 940, 890, 820, 750, 680, 640, 600, 535, 505 cm^{-1}.

Après attribution des bandes correspondant à l'oxa-4 thia-1 cycloheptène-2 il resterait deux bandes dues au méthylène-2 oxa-4 thia-1 cyclohexane : 3020, 1625 cm^{-1}. ((=C-H) et (C=C) respectivement). En RMN, le singulet large à 5,15 ppm peut être attribué aux deux hydrogène de la double liaison. Leur intégration correspond au tiers de celle des hydrogène éthyléniques du cycle à 7 chaînons :



La présence d'un doublet de très faible intensité à 1,7 ppm ($J \simeq 1,5$ Hz) laisse supposer des traces de méthyl-2 oxa-4 thia-1 cyclohexène-2.

Essai n° 309 : à partir du thiol

4,81 g de thiol ont été agités pendant sept heures à 80°C dans une solution de 50 ml d'eau contenant 1 g de soude. Après refroidissement, nous avons neutralisé la solution avec de l'acide chlorhydrique dilué. Après extraction à l'éther et séchage sur sulfate de magnésium nous avons distillé 2,2 g (Eb_4 = 46°C, 45 %). Cette fraction de distillation est composée d'après la CPV sur Carbowax 20 M (200°C - 2 ml/s) de deux

produits dans les proportions de 80 et 20 %. Après leur isolement en CPV préparative, ces deux produits ont été identifiés respectivement à l'oxa-4 thia-1 cycloheptène-2 et au méthyl-2 oxa-4 thia-1 cyclohexène-2, d'après leurs spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire. (voir identification § C-1.2.12)(appendice n° 12 et 15 respectivement).

- o O o -

D - CYCLISATION DE NITRITES ACETYLENIQUES

Des considérations générales sur ces conditions expérimentales ont été développées au paragraphe IV-1.1. Nous nous contenterons dans cette partie expérimentale de résumer sommairement nos essais en notant si besoin est, les modifications que nous avons apportées. Les composés qui ont été identifiés par analyse spectrale ou par comparaison avec un échantillon authentique ont été isolés en C.P.V. préparative généralement sur une phase stationnaire Carbowax 20 M (20 %) (180-200°C - 1 ml/s). Les rendements sont calculés à partir de la quantité de nitrite mis à cycliser.

D-1. PHOTOLYSES DES NITRITES γ ACETYLENIQUES

D-1.1. Nitrite de pentyne-4 ol-1

Essai n° 100 - TQ 81

6,7 g (0,059 m) de nitrite ont été irradiés pendant dix huit heures. Par distillation sur Vigreux, on recueille :

fraction A : 1,8 g Eb_{13} : 50-65°C
fraction B : 0,7 g $Eb_{0,2}$: 60-65°C
fraction C indistillable : 1,6 g (24 %)

La fraction A est composée, d'après la C.P.V., de pentyne-4 ol-1 (32 %) de traces de pentyne-4 al et de nitrite qui n'a pas réagi.

Le spectre I.R. de cette fraction présente les bandes carractéristiques de ces trois composés. L'alcool a été isolé en C.P.V. préparative, son spectre I.R. est superposable à celui du pentyne-4 ol-1. Les traces d'aldéhyde et de nitrite ont été attribuées par comparaison des volumes de rétention en C.P.V. avec des échantillons authentifiés.

La fraction B est constituée d'après la C.P.V. de six composés. Deux d'entre eux ont pu être isolés convenablement en C.P.V. préparative et identifiés par comparaison chromatographique et spectrale (I.R., R.M.N.) avec des échantillons authentiques aux pentyne-4 ol-1 (6 %) et à la γ butyrolactone (2 %).

γ butyrolactone :

I.R. : 2980, 2910, 1770, 1450, 1415, 1370, 1170, 1030, 990, 930, 875, 795, 670, 630, 490 cm^{-1}

R.M.N. : HA 100 CCl_4

2 H, t, 4,2 ppm ; 4 H, massif, 2,5 - 2 ppm.

Les quatre autres composés constituant cette fraction B ne sont pas isolés de façon satisfaisante en C.P.V. préparative ; car comme nous l'avons signalé, une décomposition se produit. Ils représentent au total moins de 10 % par

rapport au poids de nitrite mis à réagir.

Essai n° 101 : avec la lampe Hanau TQ 150

4,13 g de nitrite sont irradiés dans 250 ml de benzène (montage M_4 ; cf. § C. I.), pendant 15 heures. On recueille deux fractions de distillation :

fraction A : 0,7 g $Eb_{0,05}$: 32-50°C
fraction B : 0,7 g $Eb_{0,05}$: 50-80°C
fraction C indistillable : 1 g (24 %)

Le pentyne-4 al (4 %), le pentyne-4 ol-1 (16 %) et des traces de nitrite composent la fraction A, d'après la C.P.V. Les deux premiers ont pu être isolés en C.P.V. préparative et identifiés grâce à leurs spectres I.R. et de R.M.N.

pentyne-4 al :

I.R. : 3300, 2960-2880, 2730, 2120, 1730, 1435, 1115, 1055, 940, 640 cm^{-1}.

R.M.N. : A 60, CCl_4

	$HC \equiv C$	CH_2	CH_2	$CH = O$
δ ppm	1,85	2,2	2,5	9,7
	t	t dédoublé	t dédoublé	t
J en Hz	J'=2,5	J= 6 J=2,5	J= 6 J"=2	J"=2

Il y a toujours six produits dans la fraction B. Deux parmi ceux-ci ont pu être identifiés en C.P.V. au pentyne-4 ol-1 (7 %) et à la butyrolactone (traces).

Essai n° 102 : bullage rapide d'azote

La photolyse de 7,83 g de nitrite dans un litre de benzène avec une lampe TQ 81 munie d'un filtre Pyrex et un bullage rapide d'azote donne dans la fraction A de distillation : 8 % de pentyne-4 al et 23 % de pentyne-4 ol-1

dans la fraction B la γ butyrolactone est à peine décelable en C.P.V.

Essai n° 103 : bullage de monoxyde d'azote

Lorsque le lent bullage d'azote dans un essai comme le numéro 100 est remplacé par un bullage de monoxyde d'azote, on observe la formation de γ butyrolactone (2 %), de traces de pentyne-4 al, de pentyne-4 ol-1 (10 %), de polymères indistillables (40 %) et des quatre produits non identifiés (10 %)

D-1.2. Nitrite d'hexyne-4 ol-1

Essai n° 104

9 g (0,07 m) de nitrite ont été irradiés pendant vingt heures dans un litre de benzène. Par distillation nous avons recueilli 3,7 g (Eb_{13} : 75-90°C). Il reste 1,84 g (21 %) de résidu indistillable.

Dans la fraction de distillation deux composés seulement sont détectés par C.P.V. ; ils ont été identifiés après C.P.V. préparative et comparaison avec des échantillons authentiques (I.R., R.M.N.) à l'hexyne-4 ol-1 (47 %) et à la γ butyrolactone (6 %).

D-1.3. Nitrite de phényl-5 pentyne-4 ol-1

Essai n° 105 : TQ 81

9,9 g (0,048 m) de ce nitrite brut ont été irradiés dans un litre de benzène pendant vingt heures. La distillation sur Vigreux a donné une première fraction A (0,1 g), $Eb_{0,05}$: 36-40°C) et une seconde fraction B (4,9 g, $Eb_{0,2}$: 110-115°C). Il reste 2 g de résidu indistillable (20 %).

Dans la fraction A, deux produits ont été détectés en C.P.V. Il s'agit de la γ butyrolactone (1 %) et du benzonitrile (1 %). Ces deux composés ont été identifiés par comparaison chromatographique et spectrale avec des échantillons authentiques.

Benzonitrile :

I.R.:3080, 2240, 1600, 1500, 1455, 1290, 1180, 1070, 1025, 930, 760, 690, 550 cm^{-1}.

Le phényl-5 pentyne-4 ol-1 est le composés principal de la fraction B (57 %).

D-2. PHOTOLYSE DES NITRITES δ ACETYLENIQUES

D-2.1. Nitrite d'hexyne-5 ol-1

Essai n° 106 : TQ 81 - M_3

4,6 g (0,036 m) de ce nitrite dans 500 ml de benzène ont été irradiés à l'extérieur du ballon en Pyrex par deux lampes TQ 81 (montage M_3 ; cf. §C-I.I).

La solution est parcourue par un léger bullage d'azote et agitée à 10°C. L'irradiation a duré vingt six heures.

On recueille par distillation deux fractions :

fraction A : 0,92 g $Eb_{0,2}$: 36-40°C
fraction B : 1 g $Eb_{0,3}$: 100-120°C

Il reste 1 g de résidu indistillable (20 %)

La fraction A en C.P.V. sur SE 30 % donne trois pics dans les proportions 1, 1, 3. Après séparation en C.P.V. préparative deux de ces composés ont été identifiés : l'hexyne-5 ol-1 (14 %) par comparaison avec un échantillon authentique (I.R., R.M.N.) et l'hexyne-5 al (5 % environ) à l'aide de ses données spectrométriques.

Hexyne-5 al

SM : $M^+ 94$

I.R. : 3300, 2960, 2840, 2740, 2110, 1720, 1440-1360, 1070, 640 cm^{-1}.

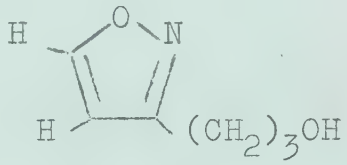
R.M.N. : HA 100 - CCl_4

	$HC\equiv C$	CH_2	CH_2	CH_2	$CH=O$
δ en ppm	1,85	2,2	1,8	2,5	9,7
	t	t dédoublé	q	t dédoublé	t
J en Hz	J'=2,5	J=6 J'=2,5	J=6	J=6 J"=2	J"=2

La fraction B est un mélange plus complexe. Comme dans le cas de la photolyse du nitrite de pentyné-4 ol-1, on enregistre une décomposition en C.P.V. Elle est constituée par cinq composés dont deux seulement ont pu être identifiés, après leur isolement en C.P.V. préparative.

Il s'agit de l'hexyne-5 ol-1 (3 %) et de l'(hydroxy-3 propyl)-3 isoxazole (11 %). Ce dernier composé a été identifiés à l'aide de ses données spectrométriques par comparaison avec d'autres isoxazoles (voir appendice n° 24), I.R., R.M.N., U.V., S.M.).

(hydroxy-3 propyl)-3 isoxazole :



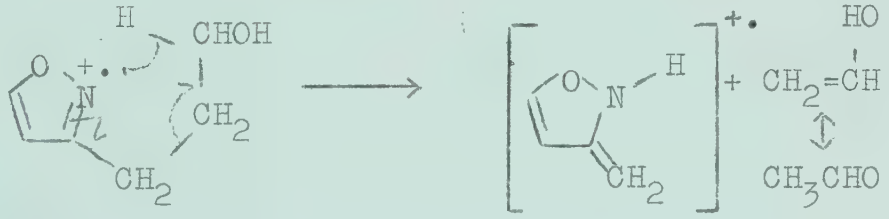
M = 127

	m/e i	$C_6H_9NO_2$
SM (70 eV)	: 126 (3) , 97 (54), 83 (95), 68 (26), 55 (41), 54(41) 41 (61), 31 (100), 29 (30).	

Le pic de base correspond à m/e = 31. Le pic moléculaire m/e = 127 est de très faible intensité.

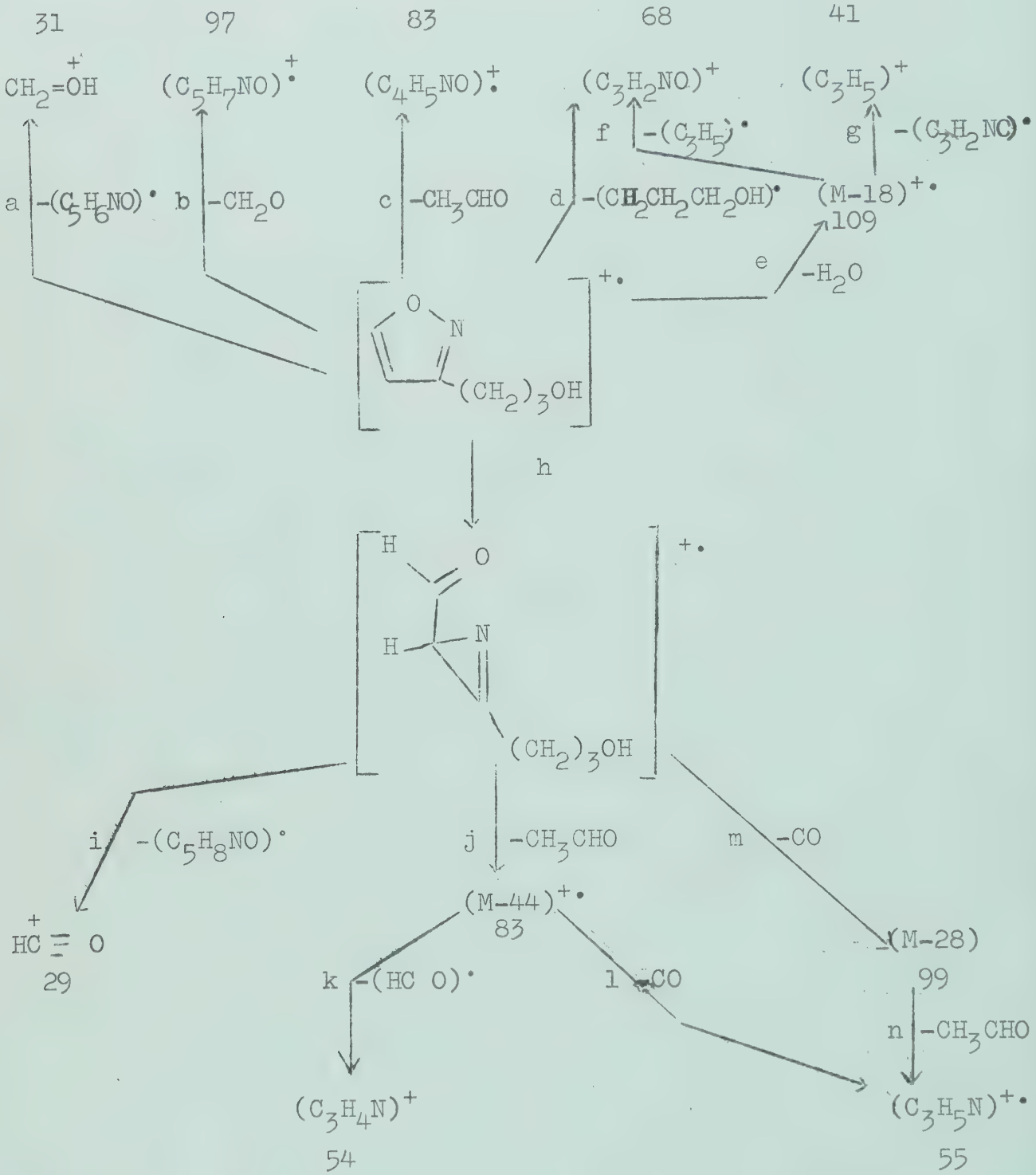
Les principales fragmentations s'expliquent par les processus que l'on peut schématiser (voir fig. : 21) de la façon suivante :

- les fragmentations de (a) à (g) sont dues à la chaîne latérale.
- le réarrangement (h) caractéristique des isoxazoles a été décrit par BOWIE [274], OHASHI [275] et leurs collaborateurs.
- le pic de base m/e = 31 résulte de la fragmentation d'un alxool primaire (a)
- la coupure (b) est analogue à celle des alcools insaturés [220-b].
- (c) met en jeu un réarrangement de McLAFFERTY que l'on retrouve dans les pyridines, pyrroles et oxazoles substitués [220-b].



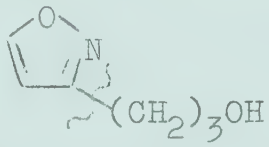
(274) J. BOWIE, R. KALLURY, R. COOKS - Aust.J.Chem., 1969, 563.
(275) M. OHASHI et coll. - Org. Mass. Spect., 1969, 195.

Fig.n°21 Schéma de fragmentations de l'(hydroxy-3 propyl)3 isoxazole(note)



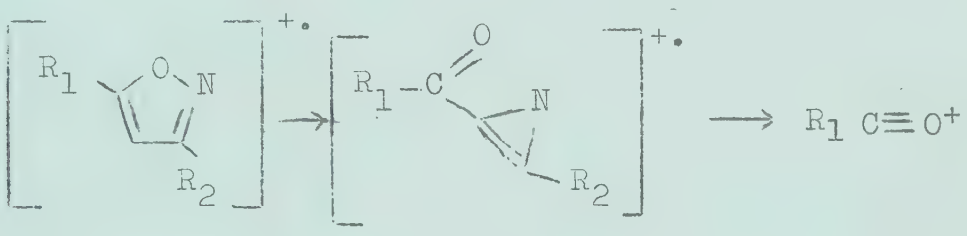
Note : Nous remercions Monsieur J.C. POITE pour son aide dans la détermination de ce schéma de fragmentation.

- la coupure entre le Carbone α d'une chaine latérale d'un hétérocycle et l'hétérocycle [220b] [274] conduit à la fragmentation (d)



- le départ d'une molécule d'eau (e) est suivie des fragmentations (f) et (g) semblables à (d)

- la fragmentation (i) est caractéristique de l'isoxazole réarrangé [274, 275]



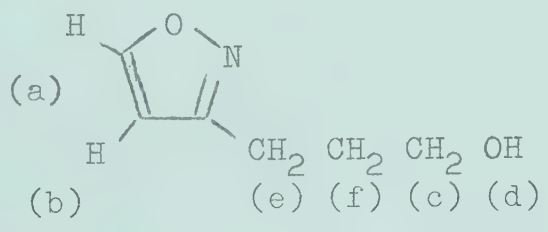
- l'ion radical réarrangé consécutif à (h) peut donner un réarrangement de Mc LAFFERTY (j). Il serait suivi des fragmentations (k) et (l) semblables à (i) et (m) respectivement.

- le départ de CO (m) a déjà été observé avec le phényl-3 isoxazole [274]. L'ion radical obtenu donnerait un réarrangement de MC LAFFERTY pour conduire à m/e = 55.

I.R. : 3400 (large), 2980-2880, 1640, 1580, 1430, 1120, 1060, 910, 810-730, 650 cm^{-1}.

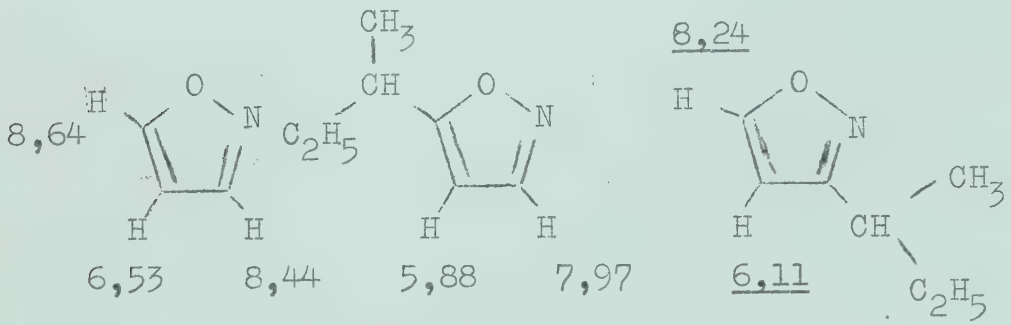
Les bandes à 3400, 1640 et 1580, 810-730 correspondent respectivement aux vibrations d'élongation des groupements O-H, doubles liaisons hétérocycliques et liaison N-O.

R.M.N. : HA 100, CCl_4



a : doublet , 1H, 8,2 ppm , $J_{ab} \simeq 2$ Hz
b : doublet , 1H, 6,1 ppm , $J_{ab} \simeq 2$ Hz
c : triplet , 2H, 3,55 ppm, $J_{cf} \simeq 6,5$ Hz
d : singulet large, 1H, 3 ppm
e : triplet , 2H, 2,7 ppm , $J_{cf} \simeq 6,5$ Hz
f : quintuplet , 2H, 1,85 ppm, $J_{fc} \simeq J_{cf} \simeq 6,5$ Hz

Les déplacements chimiques des hydrogène du cycle isoxazole sont en accord avec ceux de l'isoxazole[276] et des sec butyl-3 isoxazole[232] de même que leurs couplages (1,8 Hz entre les hydrogène 4 et 5 de l'isoxazole) :



D-2.2. Nitrite de phényl-6 hexyne-5 ol-1

Essai n° 107 . TQ 81

9,4 g (0,04 m) de ce nitrite brut dans un litre de benzène ont été irradiés pendant une soixantaine d'heures.

L'alcool de départ est le composé majeur récupéré par distillation (60 à 70 %) ($Eb_{0,2}$ = 120-160°C). C'est le seul produit que nous ayons pu identifier.

Il reste 1 g de goudrons indistillables (12 %).

D-2.3. Nitrite de propargyloxy éthanol-2

Essai n° 108 . TQ 81

8,6 g (0,067 m) de ce nitrite ont été irradiés pendant quarante huit heures dans un litre et demi de benzène.

La distillation du résidu donne :

fraction A : 2,6 g $Eb_{0,15}$ = 33-45°C
fraction B : 0,7 g $Eb_{0,6}$ = 120-140°C

En fin de distillation la surchauffe a produit une décomposition. Il reste 1,3 g indistillable (12 %).

La fraction A d'après son spectre I.R. et la C.P.V. est composée essentiellement de propargyloxy éthanol-2 (45 %). la présence d'une bande carbonyle à 1730 cm^{-1} laisse penser qu'il se forme un peu d'aldéhyde.

(276) J. KINTZINGER et J. LEHN - Mol.Phys., 1968, 133.

La fraction B est un mélange d'au moins six constituants. L'un d'entre eux a été identifié à l'alcool de départ 5 3 %). Les autres n'ont pas pu être isolés de manière satisfaisante en C.P.V. préparative.

D-2.4. Nitrite de sulfure de propargyle et d'éthanol-2

Essai n° 109 . TQ 81

13,53 g (0,093 m) de ce nitrite dans 1,5 l de benzène ont été irradiés pendant quarante huit heures.

Par distillation nous recueillons 6,35 g (A, Eb_2= 37°C), 1,2 g (B, $Eb_{0,1}$ = 55°C) et 0,4 g (C, $Eb_{0,4}$ = 112°C). Il reste 3,2 g de polymères (23 %).

La fraction A d'après son spectre I.R. et U.V. est constituer essentiellement par du nitrite qui n'a pas réagi (47 %).

La fraction B d'après la C.P.V. et l'I.R. par de l'alcool de départ (13 %).

Quant à la fraction C, elle est composée d'un mélange de plusieurs produits que nous n'avons pas pu isoler.

- o O o -

E - ESSAIS DE CYCLISATION DE N-CHLOROAMINES ACETYLENIQUES.

Comme nous l'avons déjà signalé au paragraphe IV-2, ces essais de cyclisation ont été infructueux. Nous n'avons pas pu mettre en évidence de produits qui auraient résulté d'une hétérocyclisation par addition intramoléculaire du radical aminé sur la triple liaison.

Au paragraphe IV-2.1, nous avons présenté succinctement les conditions expérimentales que nous avons choisies. Dans cette partie expérimentale nous décrirons brièvement les modes opératoires et les données infrarouge des produits que nous avons receuillis. Les rendements sont calculés à partir de la quantité de N-chloroamine mise à réagir.

E-1. N-ETHYL PENTYNE-4 YLE CHLOROAMINE

Essai n° 201 - milieu acide hν

1,2 g de N-chloroamine dans 20 ml de CH_3CO_2H, 4 M H_2SO_4 sont irradiés à 0°C pendant deux heures à l'exterieur d'un tube en quartz. La solution est parcourue par un bullage d'azote.

Après alcalinisation avec 50 ml d'une solution de soude 10 N à 0°C, on filtre l'acétate de sodium. La phase liquide est extraite à l'éther cinq fois et mise à sécher sur Na_2SO_4.

Par distillation on recueille :

fraction A : traces Eb_{17} : 30-50°C
fraction B : traces $Eb_{0,05}$: 60-70°C

I.R. : fraction A (HC ≡ C- 3300 , 2120, 630 cm^{-1}) 1700 cm^{-1}

fraction B 3380 (large), 1630, 1490, 1440, 1050, 930 cm^{-1}.

Essai n° 202 - Système oxydo-réducteur - milieu non protonant.

5 g (0,034 m) de N-chloroamine dans 60 ml de CH_3CO_2H, H_2O 50 %, sont agités avec 2,1 g de $TiCl_4$ dans un réacteur muni d'un filtre thermostatique. La température du mélange réactionnel, parcouru par un bullage d'azote pur, est maintenue a -10°C. On additionne, en une demie heure, 0,9 g de $TiCl_3$. La solution jaunie puis devient violette. Il se produit aussi un dégagement gazeux piquant.

Après trois heures d'agitation, le test iodométrique indique que la N-chloroamine a totalement disparue. On alcalinise alors avec de la soude 10N en dessous de -10°C.

Après extraction à l'éther du solide filtré et de la phase aqueuse, on sèche les phases éthérées sur Na_2SO_4.

Par distillation on recueille :

fraction A	: 0,6 g	Eb_{14}	: 25-44°C	12 %
fraction B	: 0,1 g	$Eb_{0,01}$	: 65°C	2 %
fraction C	: 0,9 g	indistillable		13 %

Le spectre infrarouge de A est superposable à celui de l'amine de départ. Quelques bandes à 1630, 1050 et 910 cm^{-1} en particulier viennent s'y ajouter, bandes que l'on retrouve dans la fraction B.

Essai n° 203 - milieu non protonant - hν

Dans 300 ml d'un mélange acide acétique, eau 50 %, irradié par une lampe TQ 81 (montage M_1, sans haute dilution ; cf § C-1.1), parcouru par un bullage d'azote, on additionne 2,5 g de N-chloroamine (0,017 m) en maintenant la température du mélange réactionnel à -10°C.

Après deux heures d'irradiation, le dosage iodométrique indique qu'il ne reste plus de N-chloroamine.

Après alcalinisation avec de la soude 10N à -10°C, on extrait à l'éther. Les phases éthérées sont séchées sur Na_2SO_4.

Par distillation, on recueille :

fraction A	: traces	Eb_{14}	: 20-50°C	-
fraction B	: 0,1 g	$Eb_{0,9}$	: 50-56°C	4 %
fraction C	: 0,2 g	indistillable		8 %

Le spectre infrarouge de B montre que cette fraction est composée de traces d'amine de départ et de produits absorbants à 1650, 1180 et 915 cm^{-1}.

E-2. N-ETHYL PHENYL-5 PENTYNE-4 YLE CHLOROAMINE

Essai n° 204 - milieu protonant

4,55 g de N-chloroamine brute sont mélangés à 100 ml de CH_3CO_2H, 4 MH_2SO_4 à 0°C. Un bullage d'azote sert d'agitation. Il se produit un échauffement important accompagné d'un dégagement d'un gaz piquant. La N-chloroamine a disparu immédiatement d'après le dosage iodométrique. Après alcalinisation avec de la soude 10 N à 0°C et traitement habituel on recueille par distillation.

fraction A	1,4 g	$Eb_{0,06}$: 90-100°C	)
fraction B	0,55 g	$Eb_{0,05}$: 130-180°C	(47 %)
fraction C	1,43 g	indistillable	(31 %)

Le spectre infrarouge de la fraction A indique la présence de traces d'amine de départ. Sinon il est comparable à celui de la fraction B (présence d'un groupement phényle, bandes à 1680 et 1620).

Essai n° 205 - milieu non protonant - système oxydo-réducteur.

5,34 g (0,024 m) de N-chloroamine brute dans 50 ml de méthanol sont agités à 0°C. On additionne à cette solution parcourue par un bullage d'azote, une solution 15 % de $TiCl_3$ (20 g environ).

La coloration violette persiste dans le mélange réactionnel ; le test iodométrique est négatif.

On saponifie à 0°C avec une solution de carbonate de sodium. Après extraction à l'éther et séchage sur Na_2SO_4, on distille sur Vigreux.

fraction A	2,6 g	$Eb_{0,05}$: 88-90°C	58 %
fraction B	0,55 g	Indistillable	10 %

Le spectre infrarouge de la fraction A est superposable à celui de l'amine de départ. Il présente en plus une bande à 1720 cm^{-1}.

Essai n° 206 - milieu non protonant - hν

4,9 g (0,017 m) de N-chloroamine brute dans 30 ml de méthanol pur sont additionnée en une heure à 200 ml de méthanol pur agités mécaniquement, parcourus par un bullage d'azote, irradiés par une lampe plongeante TQ 81 (montage M_1, sous haute dilution ; cf. § C-1.1) et refroidis à 0°C. L'irradiation a duré trois heures. Le test iodométrique est alors négatif. Le méthanol est évaporé sous vide. Le résidu solide est alcalinisé à 0°C avec une solution de carbonate de sodium (10 %). La phase aqueuse est extraite cinq fois à l'éther. Après séchage sur $Mg\ SO_4$, on distille :

fraction A	: 1,65 g	$Eb_{0,05}$	: 90-100°C	51 %
fraction B	: 0,1 g	$Eb_{0,07}$	: 130-170°C	2 %
fraction C	: 1 g	indistillable		20 %

Le spectre infrarouge de la fraction A correspond à celui de l'amine de départ. Quant à la fraction B, son spectre infrarouge présente les bandes caractéristiques d'un groupement phényle et des bandes à 1680 et 1620 cm^{-1}.

Essai n° 207 - milieu non protonant - hν

3,59 g (0,016 m) de chloroamine brute ont été irradiés dans 50 ml de tétrachlorure de carbone pur avec un montage du type M_3 sans haute dilution (cf. § C-1.1). Cette irradiation à l'extérieur du ballon en Pyrex a duré sept heures. Le dosage iodométrique indique alors que la N-chloroamine a disparu.

Le tétrachlorure de carbone est évaporé sous vide. L'addition au résidu d'éther anhydre provoque un précipité. Ce fait semblerait indiquer la présence de chlorohydrate d'amine. Après saponification de la soude 10 N à la température ambiante on extrait à l'éther et on sèche. Par distillation on recueille :

fraction A	: 0,4 g	$Eb_{0,1}$	: 100-110°C	13 %
fraction B	: 0,7 g	$Eb_{0,1}$	: 180°C	20 %
fraction C	: 1,32 g	indistillables		37 %

La fraction A, d'après son spectre I.R., est composé d'amine de départ. Dans le spectre I.R. de la fraction B la triple liaison a disparu, les bandes caractéristiques d'un groupement phényle sont présentes, avec des bandes de 1680 et 1640 cm^{-1}.

E-3 N-ETHYL HEXYNE-5 YLE CHLOROAMINE

Essai n° 208 - milieu protonant - hν

6,8 g (0,043 m) de N-chloroamine sont mélangés à 0°C à 40 ml de CH_3CO_2H, 4M H_2SO_4 agités par un bullage d'azote. Il se produit un échauffement avec un dégagement gazeux piquant.

Cette solution contenue dans un récipient en quartz est irradiée sept heures, extérieurement, par une lampe TQ 81 Le test iodométrique est alors négatif. On alcalinise avec de la soude 10 N. On extrait plusieurs fois à l'éther. Après séchage sur $MgSO_4$, on distille :

fraction A	1,3 g	$Eb_{0,4}$: 20-30°C	20 %
fraction B	0,2 g	$Eb_{0,4}$: 100°C	3 %
fraction C	1,55 g	indistillables	23 %

La fraction A, d'après son spectre I.R. contient essentiellement de l'amine de départ mais on observe aussi des bandes à 1700 et 1640 cm^{-1}.

Le spectre infrarouge de la fraction B a des bandes caractéristiques de la triple liaison mais ces bandes sont de faible intensité et des bandes à 1640, 1140, 1090, 880 et 790 cm^{-1}.

Essai n° 209 - milieu non protonant - hν

2,7 g (0,017 m) de N-chloroamine dans 300 ml de CH_3CO_2H, H_2O 50 % ont été irradiés pendant trois heures dans un montage M', sans haute dilution (cf. § C-1.1). Le mélange réactionnel est agité, refroidi à -20°C et parcouru

par un bullage d'azote pur.

Le test iodométrique indique qu'il ne reste plus de N-chloroamine. On alcalinise à -10°C avec de la soude 10 N. On extrait six fois à l'éther la phase aqueuse et le solide. Les phases éthérées sont séchées sur Na_2SO_4. Puis on distille :

fraction A	: 0,1 g	$Eb_{0,3}$	: 26-50°C	5 %
fraction B	: 0,1 g	$Eb_{0,07}$	: 80-100°C	4 %
fraction C	: 0,44 g	indistillables		16 %

Le spectre I.R. de la fraction A est superposable à celui de la N-éthyl hexyne-5 yle amine. Dans la fraction B, on retrouve les bandes caractéristiques de cette amine et d'autres bandes en particulier une à 1610 cm^{-1}.

Essai n° 210 - milieu non protonant - hν

3,4 g (0,021 m) de N-chloroamine dans 100 ml de méthanol distillé sont irradiés dans un montage du type M_3 sans haute dilution (cf. § C-1.1). La température de cette solution est maintenue à 0°C. La disparition de la N-chloroamine est suivie par dosage iodométrique. Après soixante heures d'irradiation cette disparition est presque totale. Le méthanol est alors evaporé sous vide. Après extraction à l'éther du résidu ; on distille :

fraction A	: 0,9 g	$Eb_{0,1}$	: 24°C	35 %
fraction B	: 0,59 g	$Eb_{0,1}$	: 80-120°C	17 %
fraction C	: 0,65 g	indistillable		20 %

La fraction A d'après son spectre I.R. est composée essentiellement par l'amine de départ, on note toutefois des bandes à 1630, 1050 et 930 cm^{-1}.

Quant à la fraction B, d'après son spectre I.R., la triple liaison est toujours présente avec des bandes à 1730, 1640, 1070 et 960 cm^{-1}.

E-4 N-ETHYL PHENYL-6 HEXYNE-5 YLE CHLOROAMINE

Essai n° 211 - milieu protonant - hν

3,6 g (0,015 m) de N-chloroamine brute sont mélangés à 20 ml de CH_3CO_2H, 4M H_2SO_4. Cette solution refroidie à 0°C est irradiée à l'extérieur du récipient en quartz par une lampe TQ 81.

L'agitation s'effectue grâce à un bullage d'azote pur.

Il n'y a pas eu de dégagement gazeux important au moment du mélange.

L'irradiation a duré six heures ; le test iodométrique est alors négatif. On alcalinise à 0°C avec de la soude 10 N. On extrait à l'éther plusieurs fois. On sèche sur $MgSO_4$ les phases éthérées. Par distillation, on recueille :

0,75 g (20 %) ($Eb_{0,08}$: 118°C-130°C).

Il reste 1,36 g de résidu indistillable (38 %).

La fraction de distillation d'après son spectre I.R. contient des composés ayant un groupement phényle et des bandes caractéristiques à 1710 et 1680 cm^{-1}.

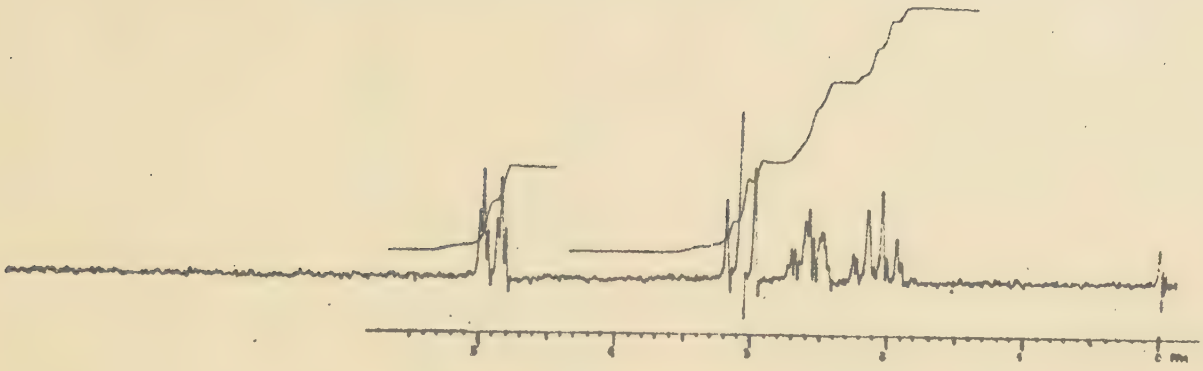
Essai n° 212 - milieu non protonant - hν

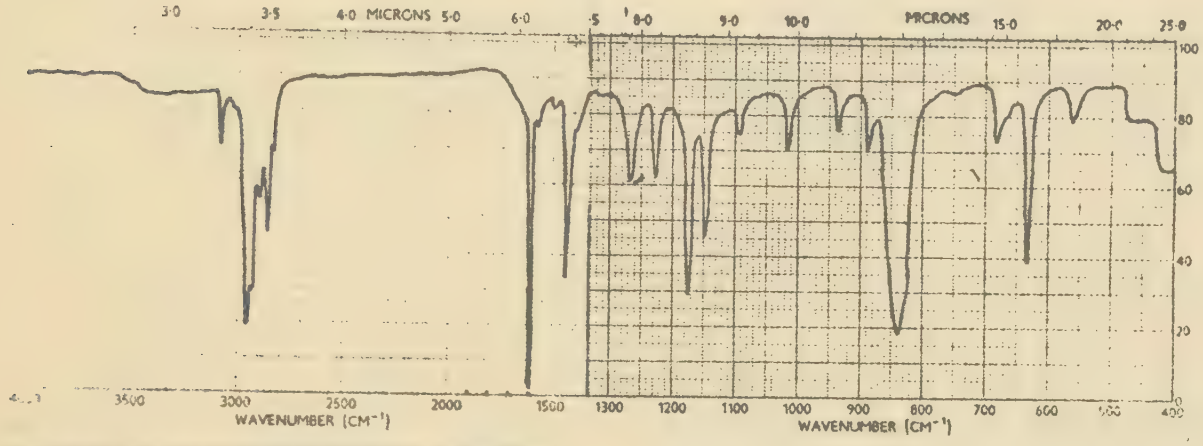
5,6 g (0,023 m) de N-chloroamine brute dans 200 ml de méthanol distillé sont irradiés à 0°C dans un montage M', sans haute dilution (cf. § C-1.1). Après six heures d'irradiation, le test iodométrique indique qu'il ne reste plus de N-chloroamine.

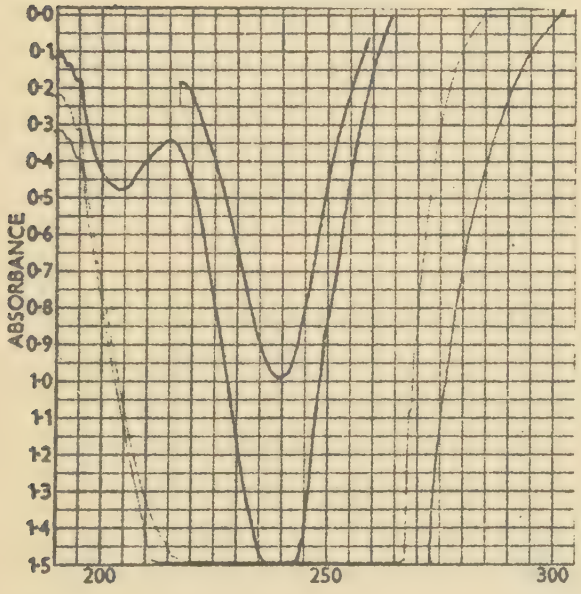
Le méthanol est évaporé sous vide. Le résidu est alcalinisé à 0°C avec une solution de Na_2CO_3 10 %. On extrait à l'éther. Après séchage sur $Mg\ SO_4$, on distille 1,9 g ($Eb_{0,2}$: 118-124°C) 40 %. Il reste 2 g de polymères indistillables (36 %).

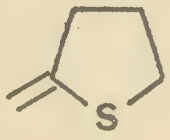
La fraction distillée a un spectre infrarouge superposable à celui de la N-éthyl phényl-6 hexyne-5 yle amine.

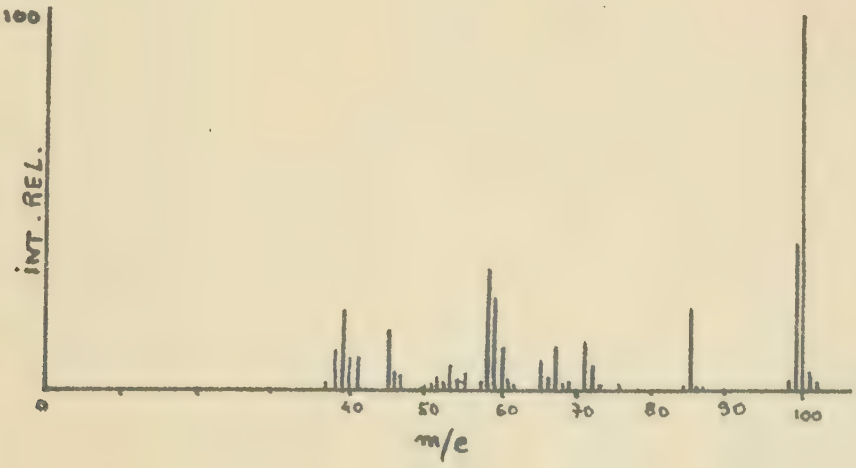
A P P E N D I C E

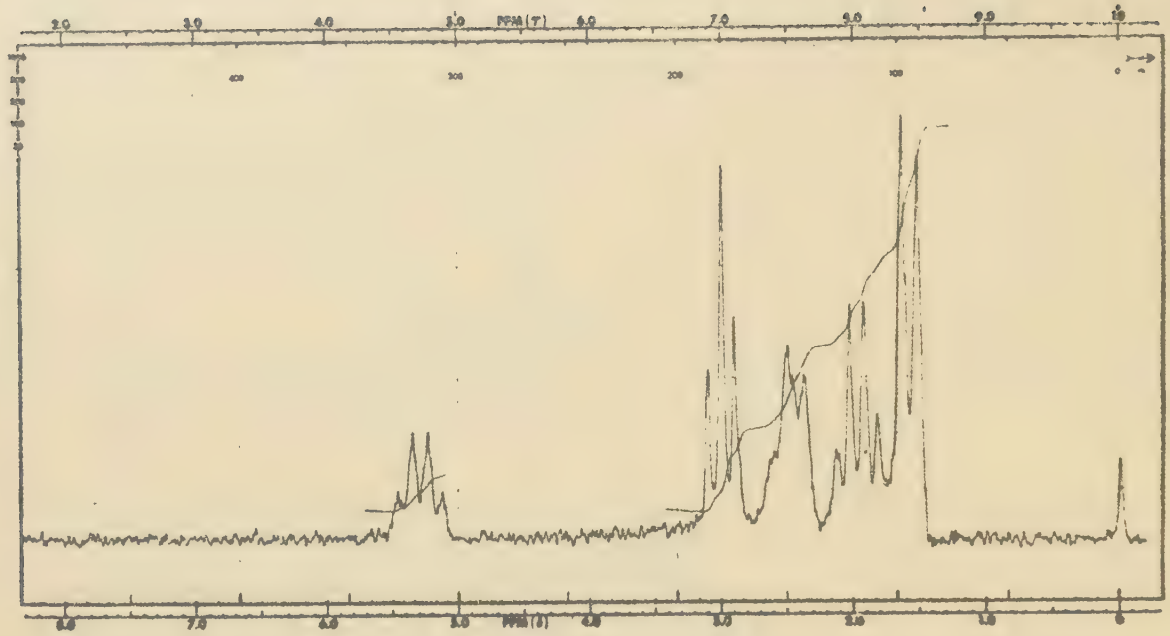


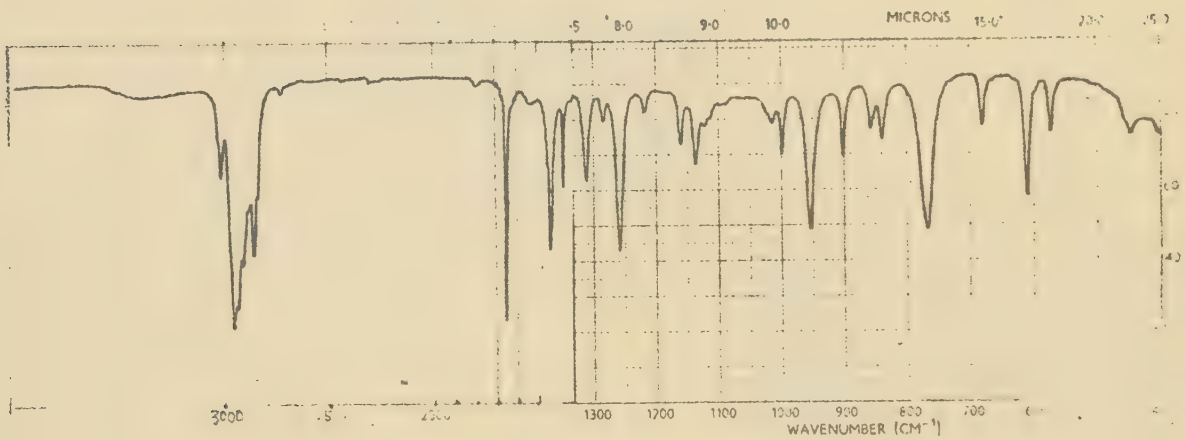

3·0
3·5
4·0 MICRONS 5·0
6·0
7·0
8·0
9·0
10·0
MICRONS
15·0
20·0
25·0
100
80
60
40
20
0
3500
3000
2500
2000
1500
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
400
WAVENUMBER (CM⁻¹)
WAVENUMBER (CM⁻¹)

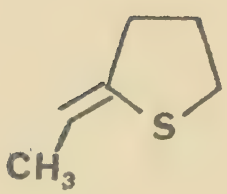

ABSORBANCE
0·0
0·1
0·2
0·3
0·4
0·5
0·6
0·7
0·8
0·9
1·0
1·1
1·2
1·3
1·4
1·5
200
250
300

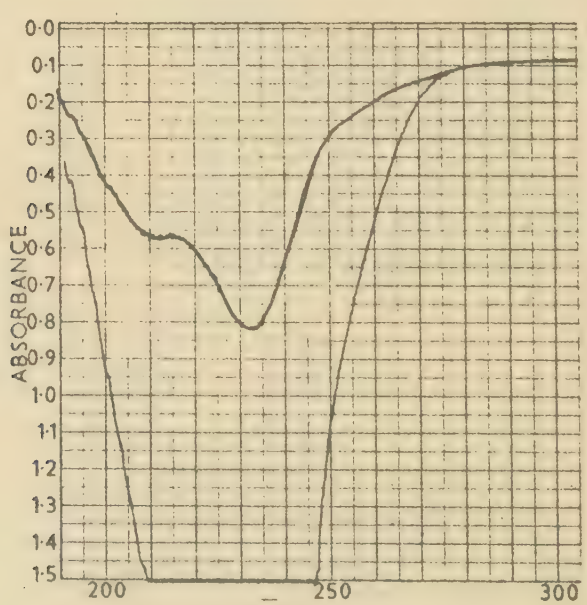

S

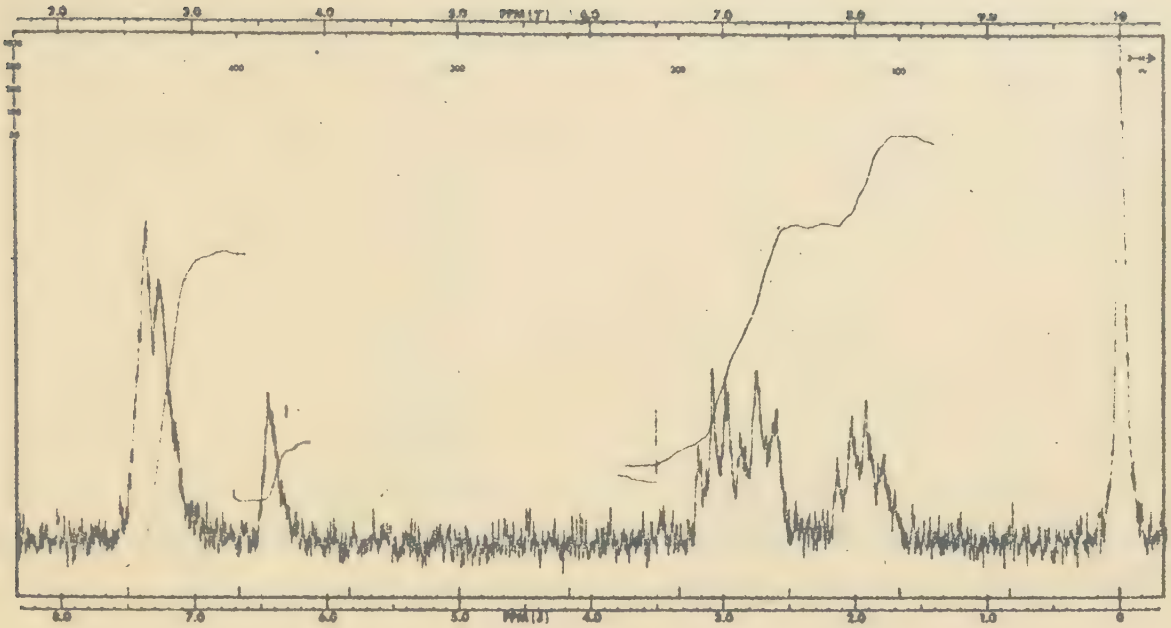

100
INT. REL.
0
40
50
60
70
80
90
100
m/e

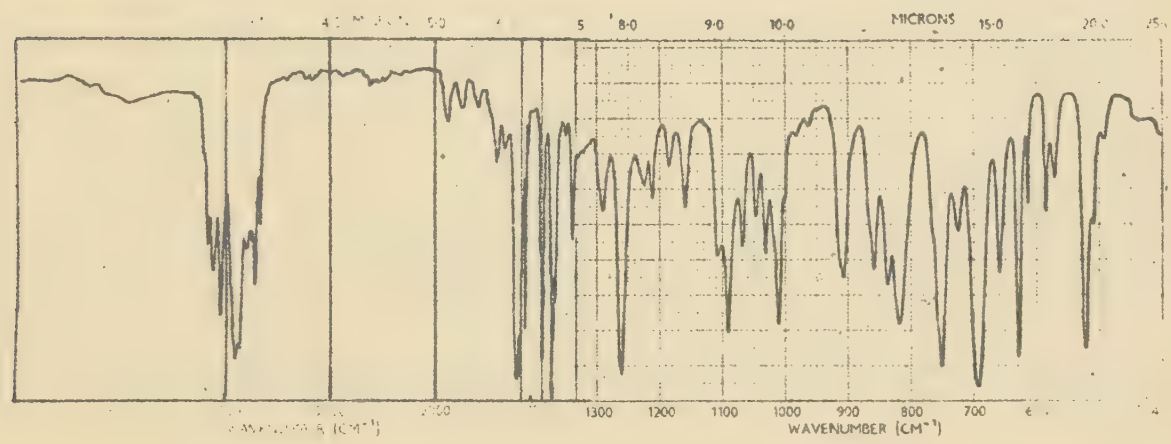

PPM (τ)
PPM (δ)

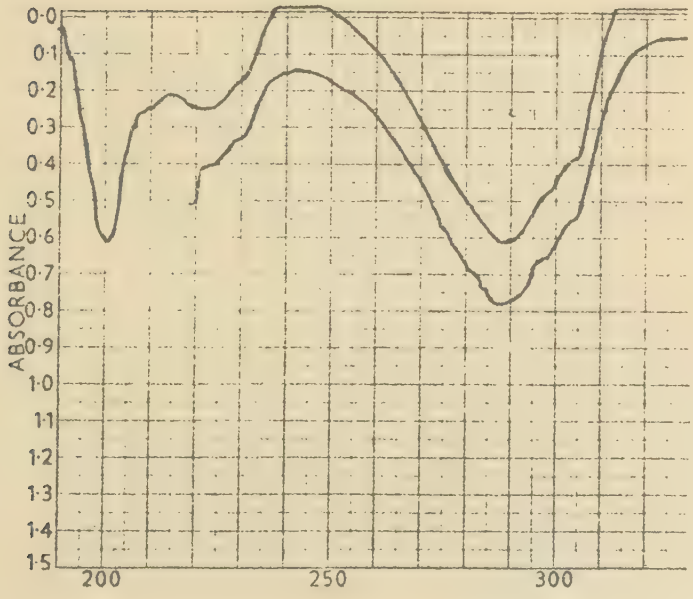

MICRONS
WAVENUMBER (CM⁻¹)

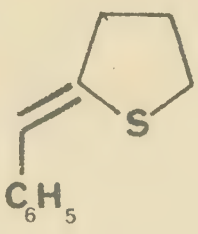

S
CH3

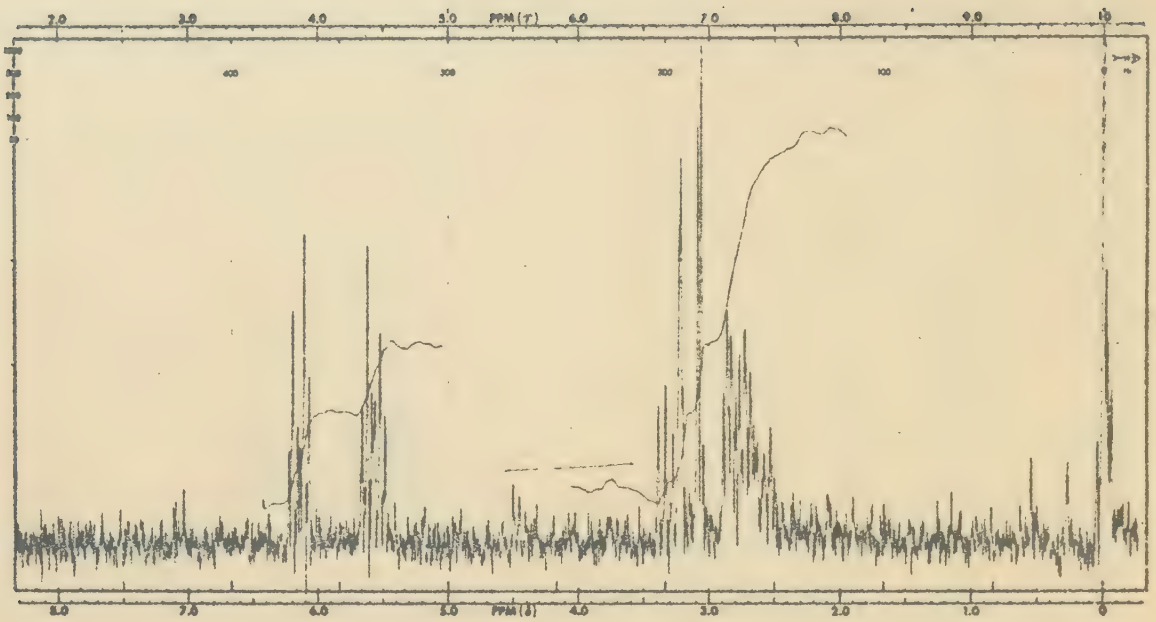

ABSORBANCE
0·0
0·1
0·2
0·3
0·4
0·5
0·6
0·7
0·8
0·9
1·0
1·1
1·2
1·3
1·4
1·5
200
250
300

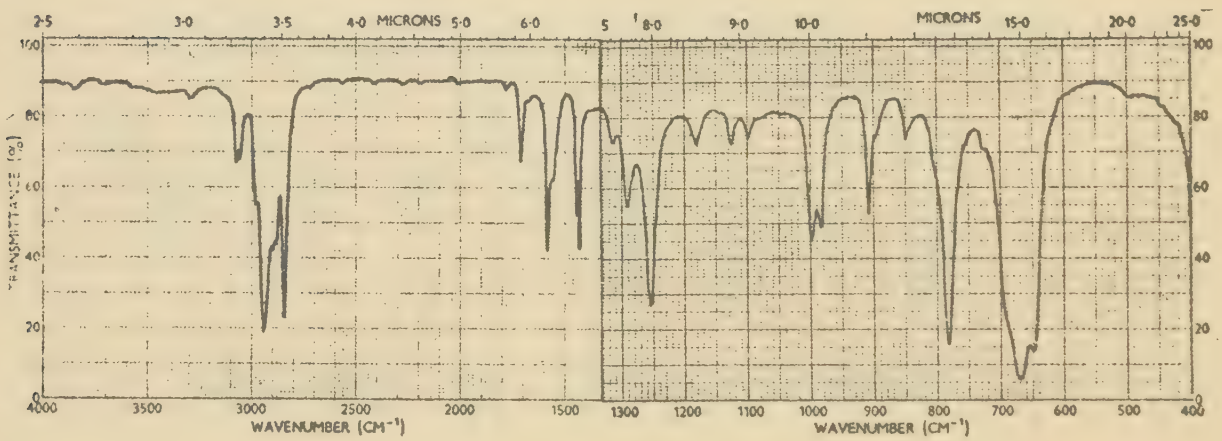

PPM (τ)
PPM (δ)

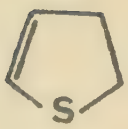

MICRONS
WAVENUMBER (CM⁻¹)

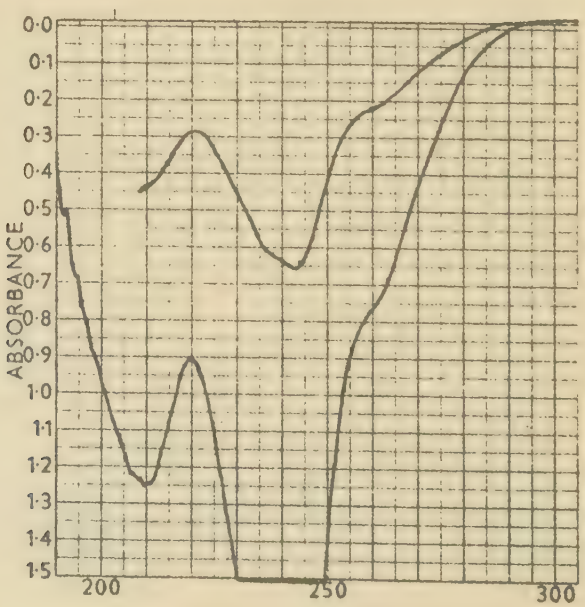

ABSORBANCE
0·0
0·1
0·2
0·3
0·4
0·5
0·6
0·7
0·8
0·9
1·0
1·1
1·2
1·3
1·4
1·5
200
250
300

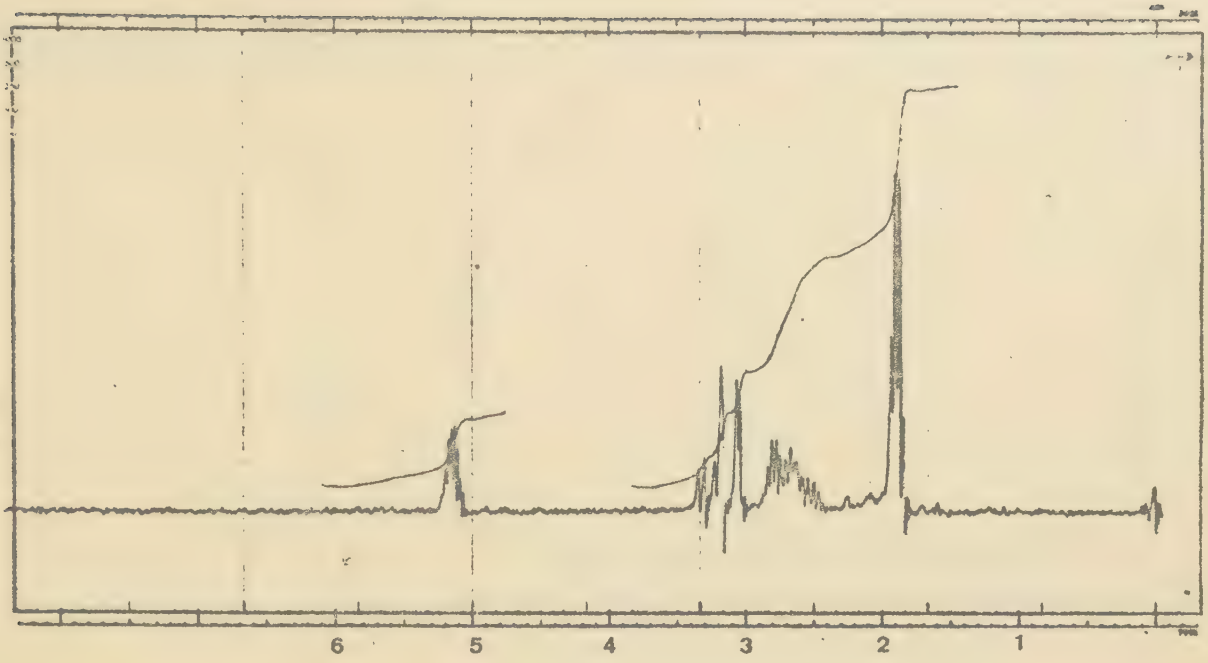

S
C6H5

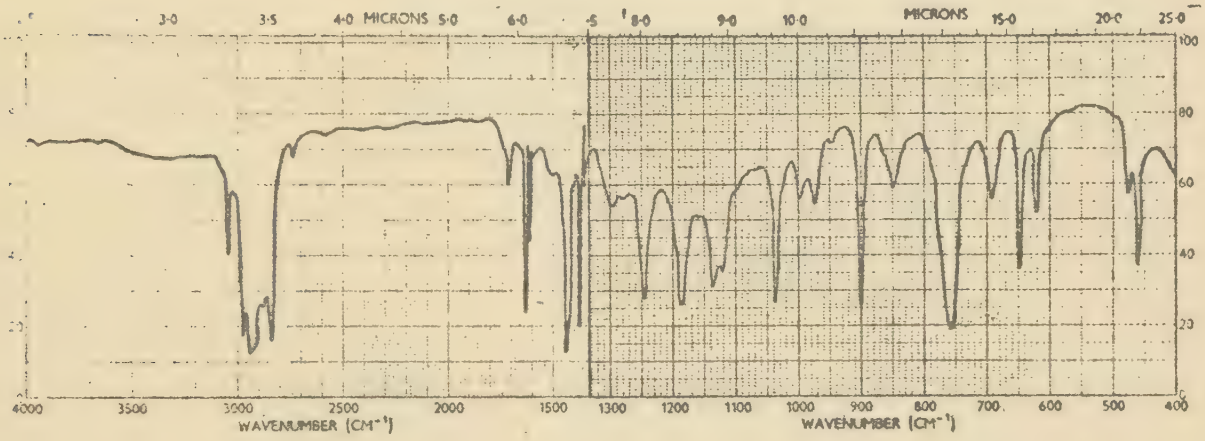

PPM (τ)
PPM (δ)

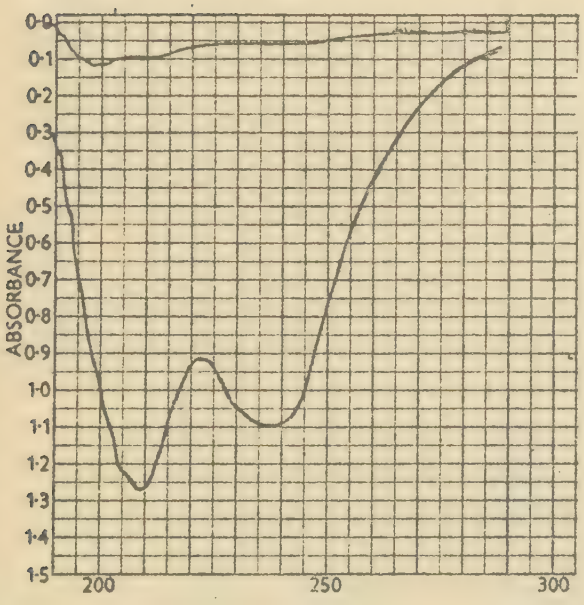

MICRONS
TRANSMITTANCE (%)
WAVENUMBER (CM⁻¹)
WAVENUMBER (CM⁻¹)

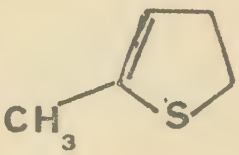

S

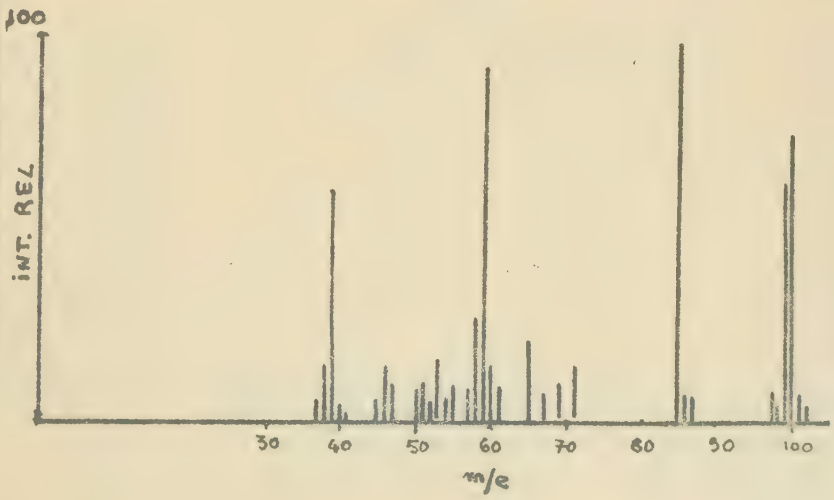

ABSORBANCE

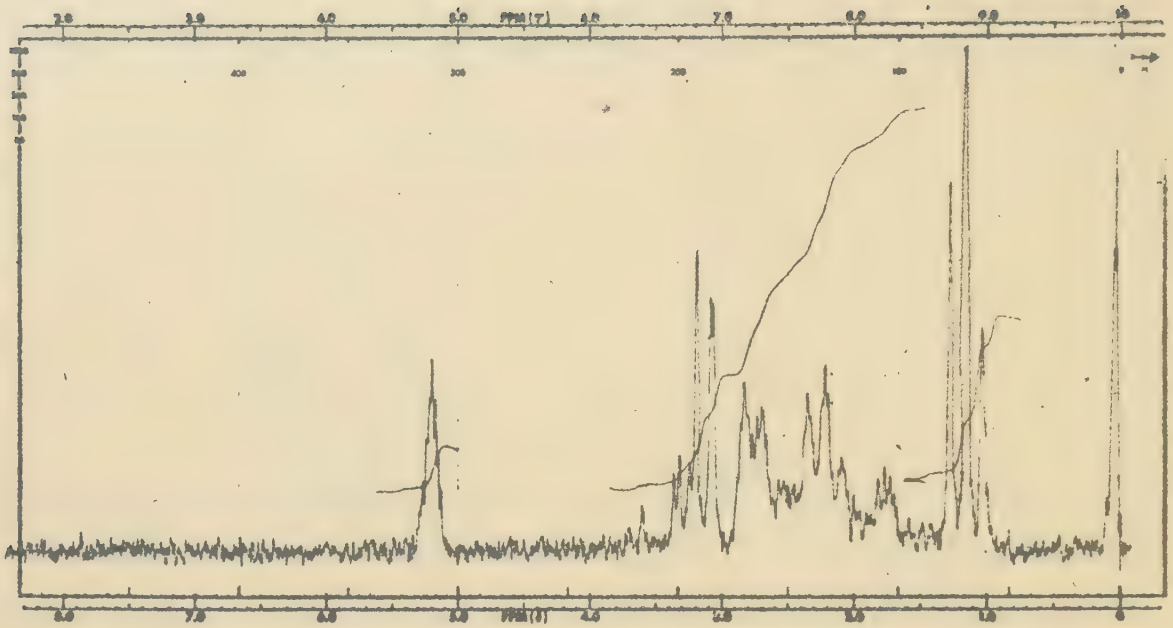

6
5
4
3
2
1

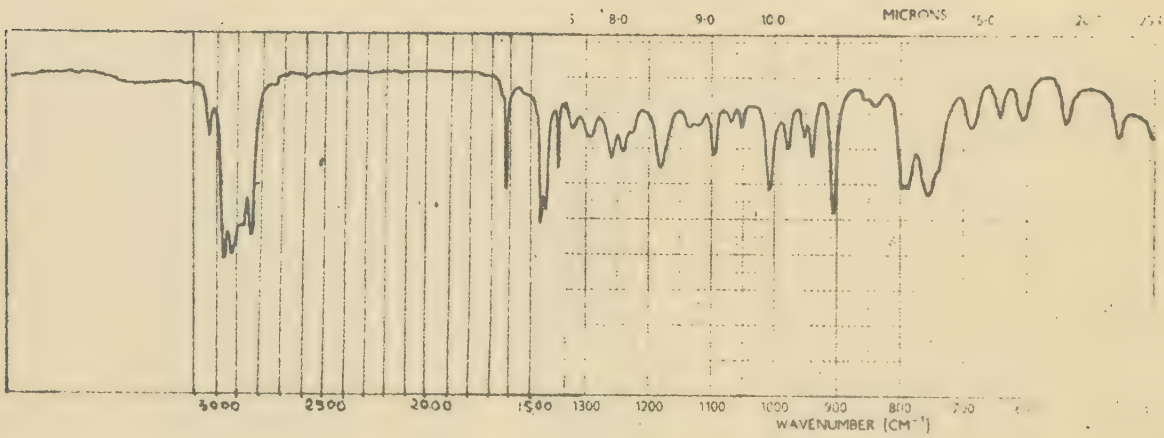

3·0
3·5
4·0 MICRONS 5·0
6·0
8·0
9·0
10·0
MICRONS
15·0
20·0
25·0
100
80
60
40
20
0
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
WAVENUMBER (CM⁻¹)
WAVENUMBER (CM⁻¹)

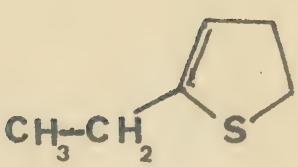

ABSORBANCE
0·0
0·1
0·2
0·3
0·4
0·5
0·6
0·7
0·8
0·9
1·0
1·1
1·2
1·3
1·4
1·5
200
250
300

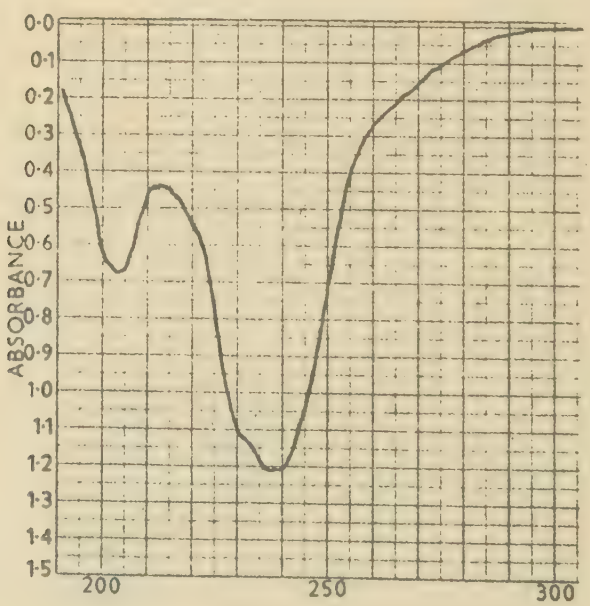

CH3
S

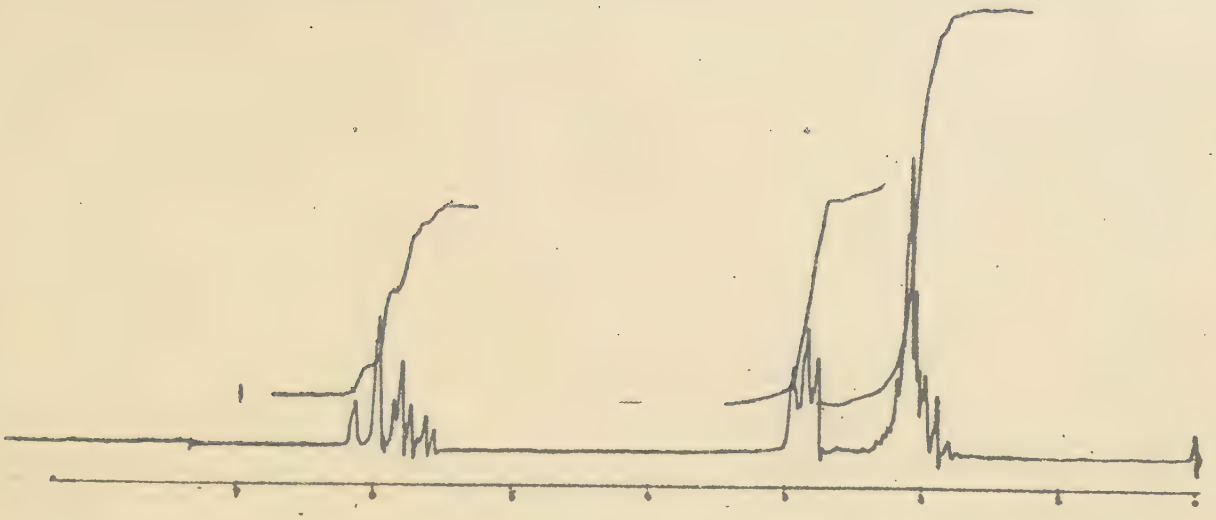

100
INT. REL
30
40
50
60
70
80
90
100
m/e

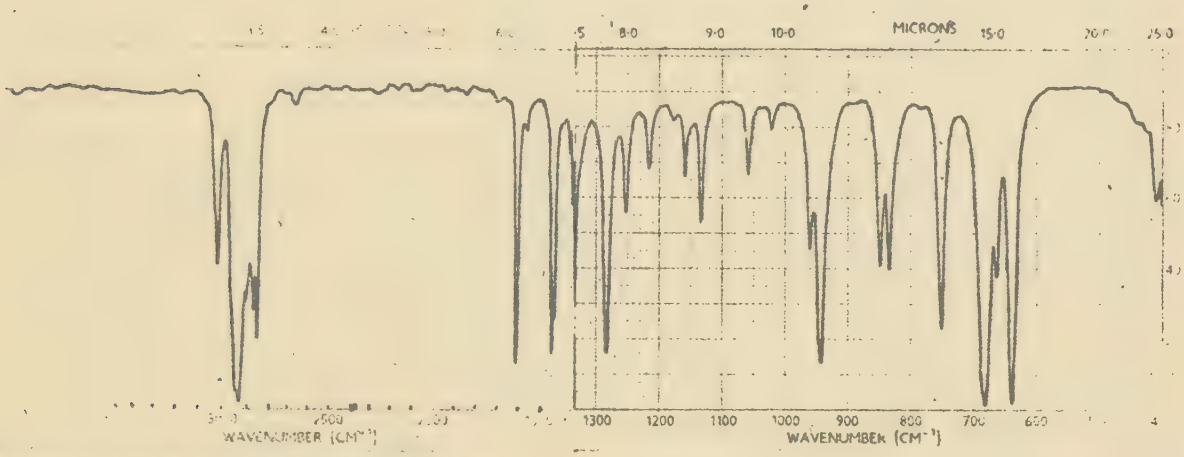


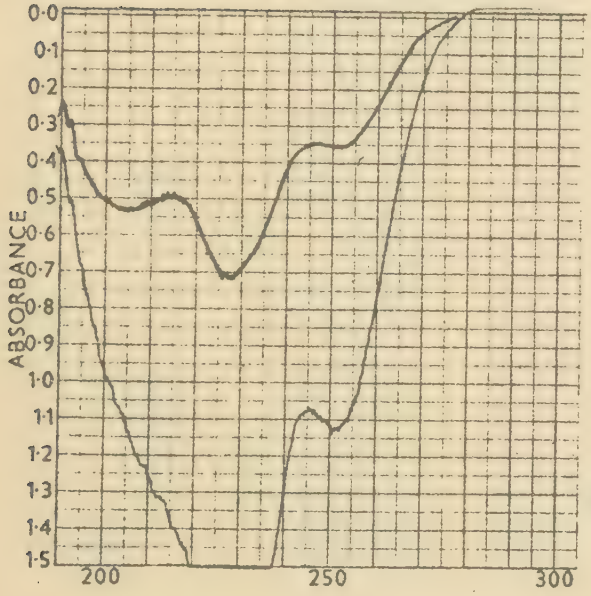

MICRONS
WAVENUMBER (CM⁻¹)

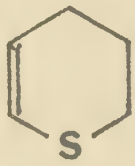

CH3–CH2
S

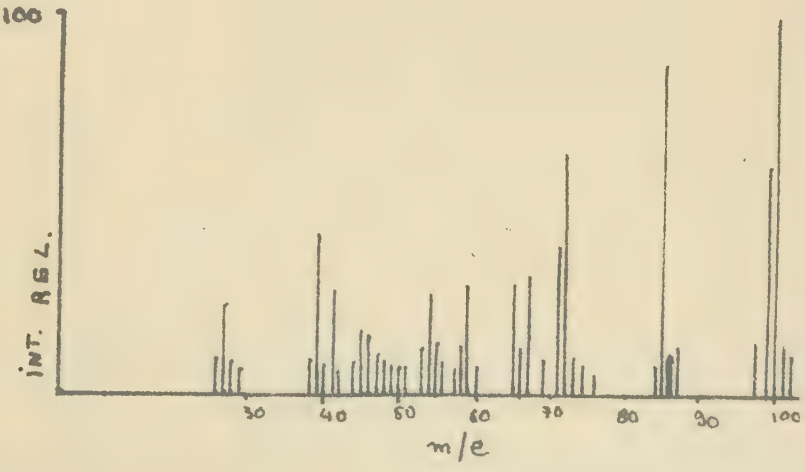

ABSORBANCE
0·0
0·1
0·2
0·3
0·4
0·5
0·6
0·7
0·8
0·9
1·0
1·1
1·2
1·3
1·4
1·5
200
250
300

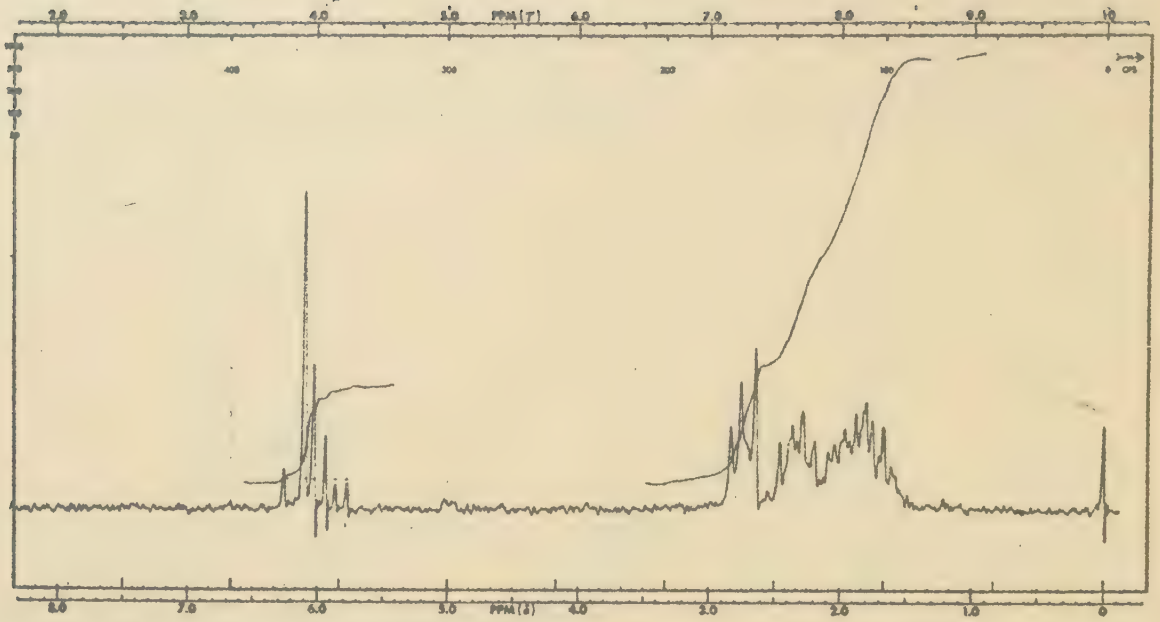


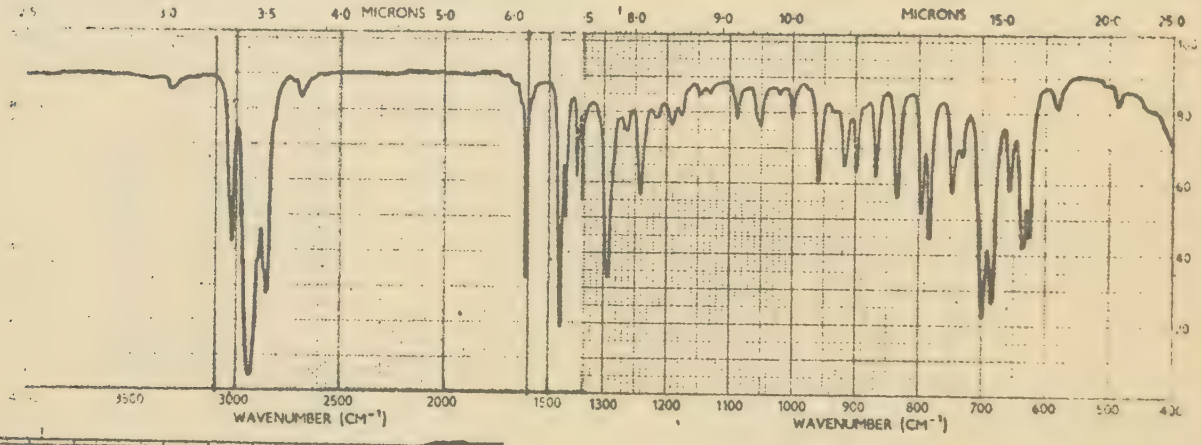

MICRONS
WAVENUMBER (CM⁻¹)
WAVENUMBER (CM⁻¹)

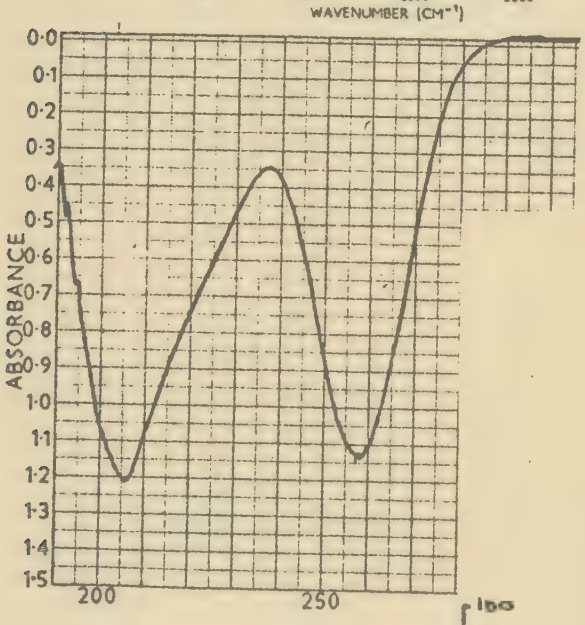

ABSORBANCE
0·0
0·1
0·2
0·3
0·4
0·5
0·6
0·7
0·8
0·9
1·0
1·1
1·2
1·3
1·4
1·5
200
250
300

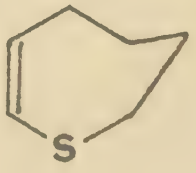

S

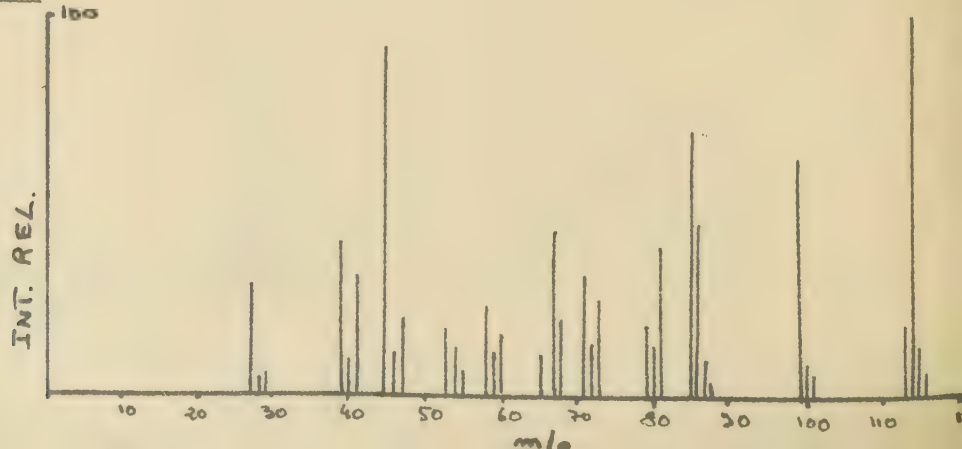

100
INT. REL.
30
40
50
60
70
80
90
100
m/e

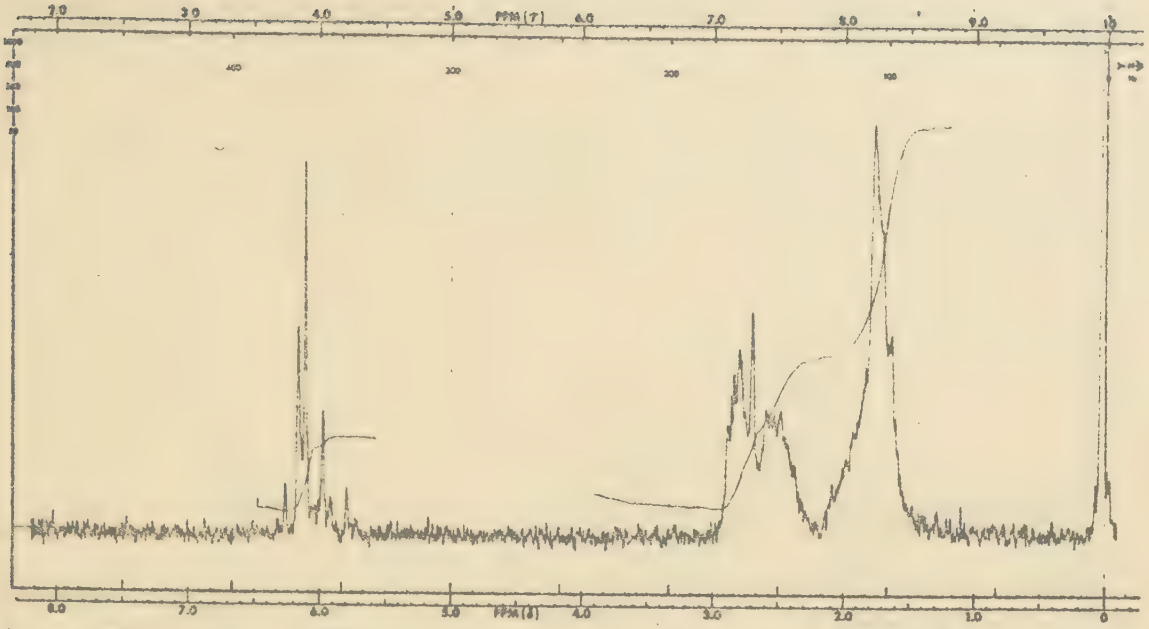

PPM(τ)
PPM(δ)

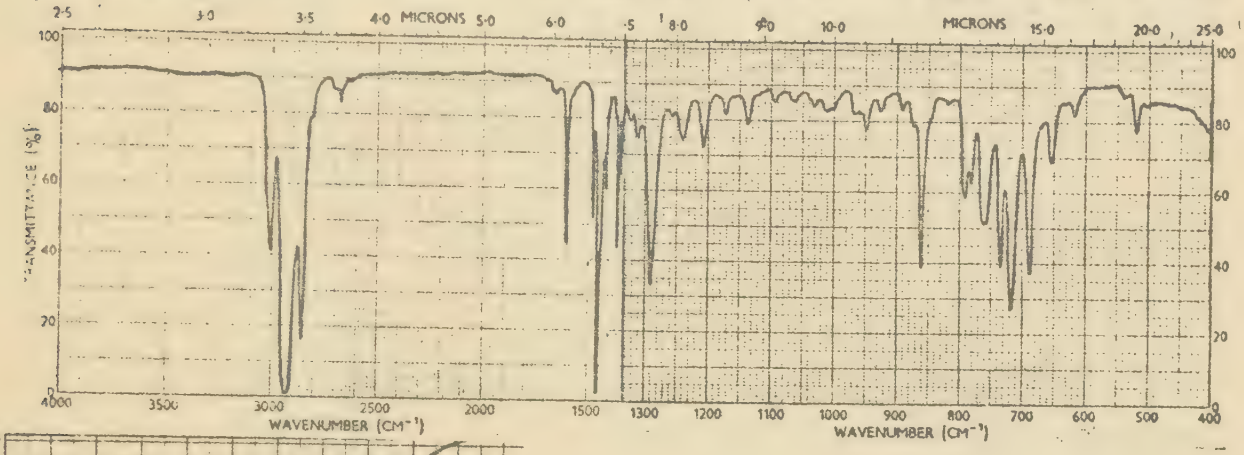

MICRONS
WAVENUMBER (CM⁻¹)
MICRONS
WAVENUMBER (CM⁻¹)

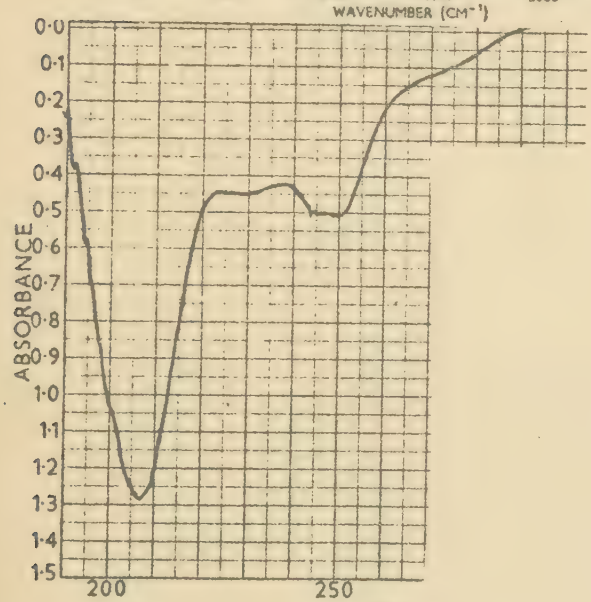

ABSORBANCE
0·0
0·1
0·2
0·3
0·4
0·5
0·6
0·7
0·8
0·9
1·0
1·1
1·2
1·3
1·4
1·5
200
250

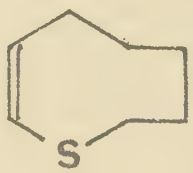

S

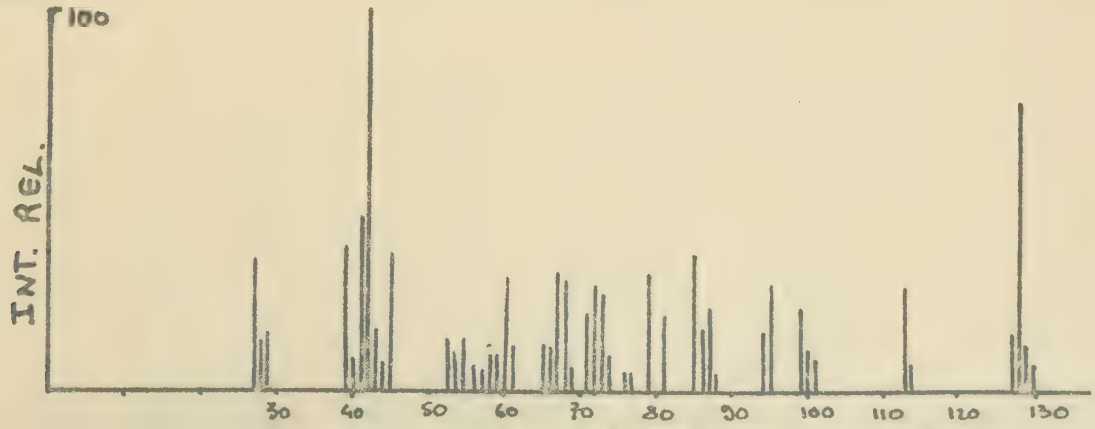

100
INT. REL.
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
m/e

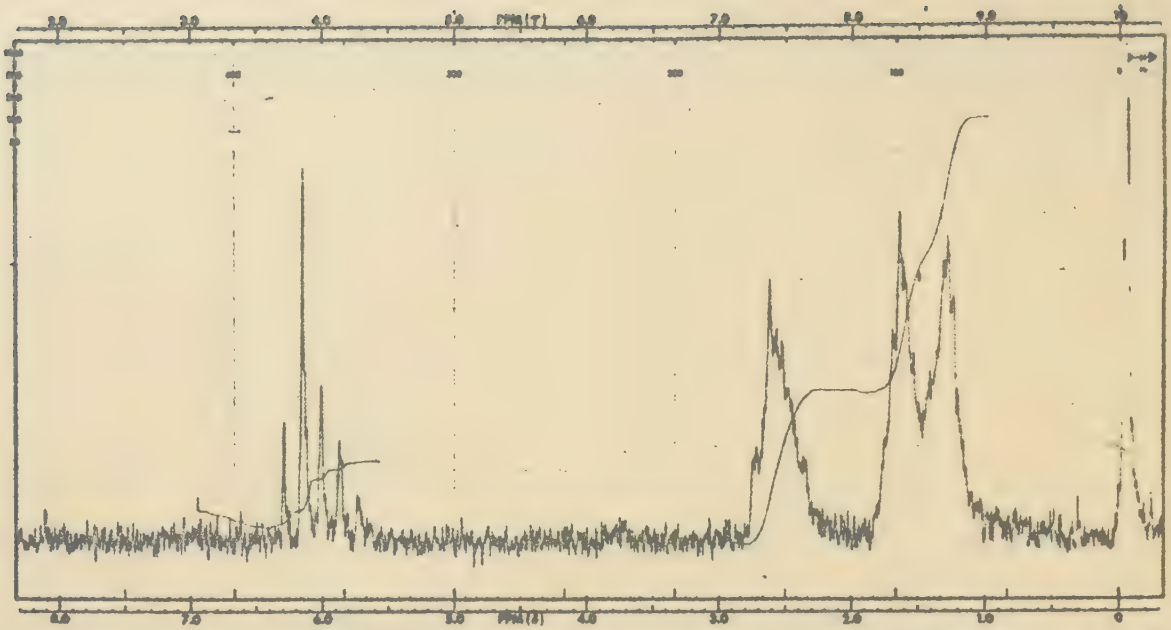

PPM (τ)
PPM (δ)

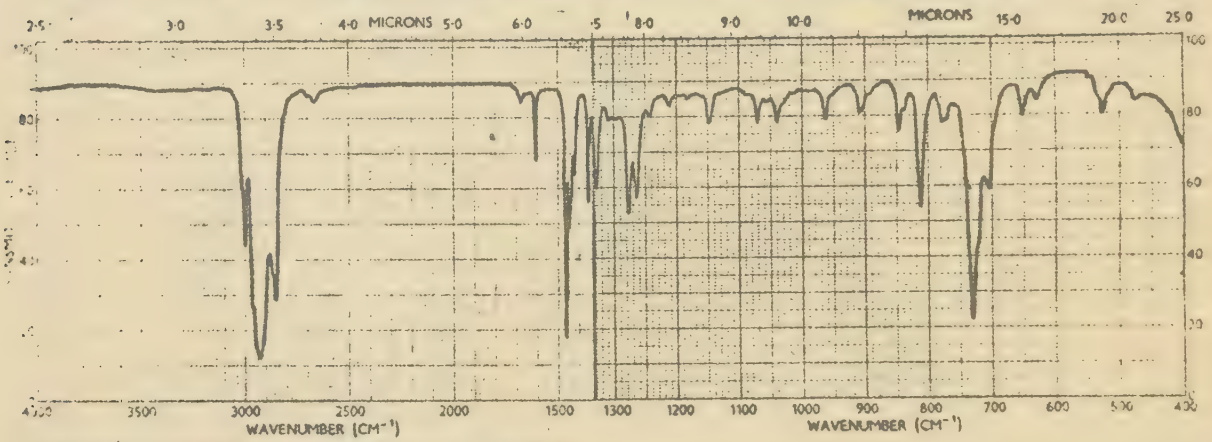

MICRONS
WAVENUMBER (CM⁻¹)
TRANSMITTANCE (%)

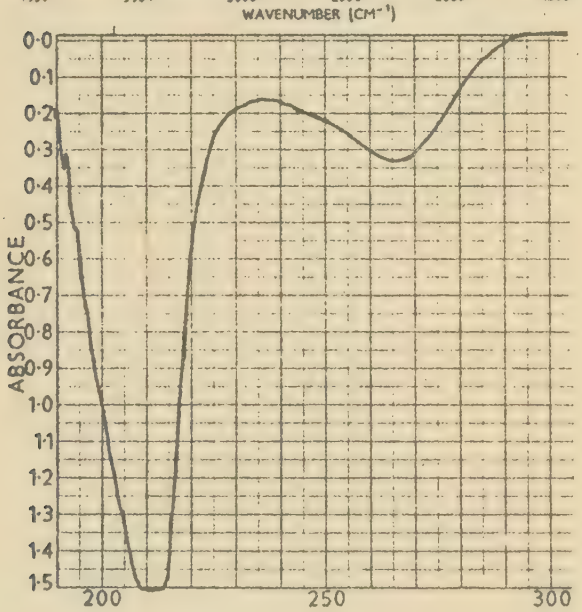

ABSORBANCE

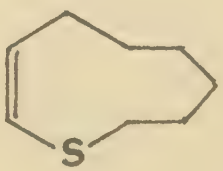

S

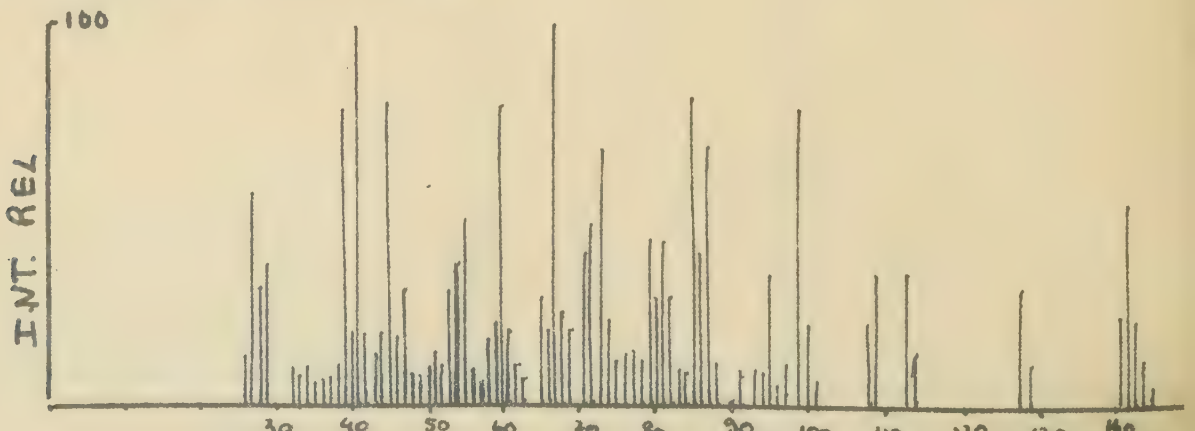

INT. REL.
100

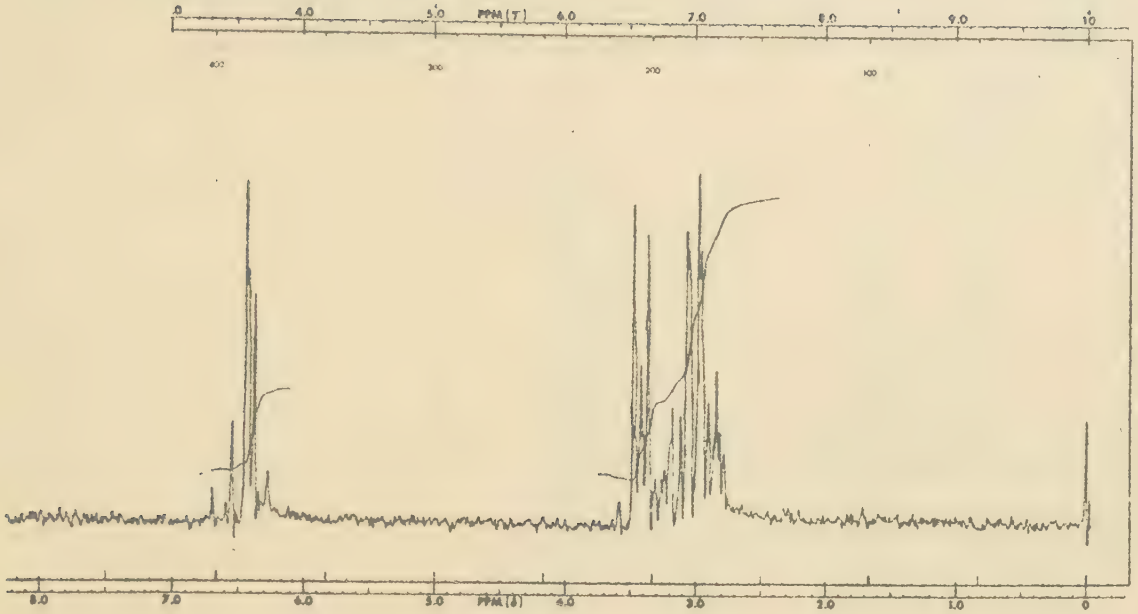


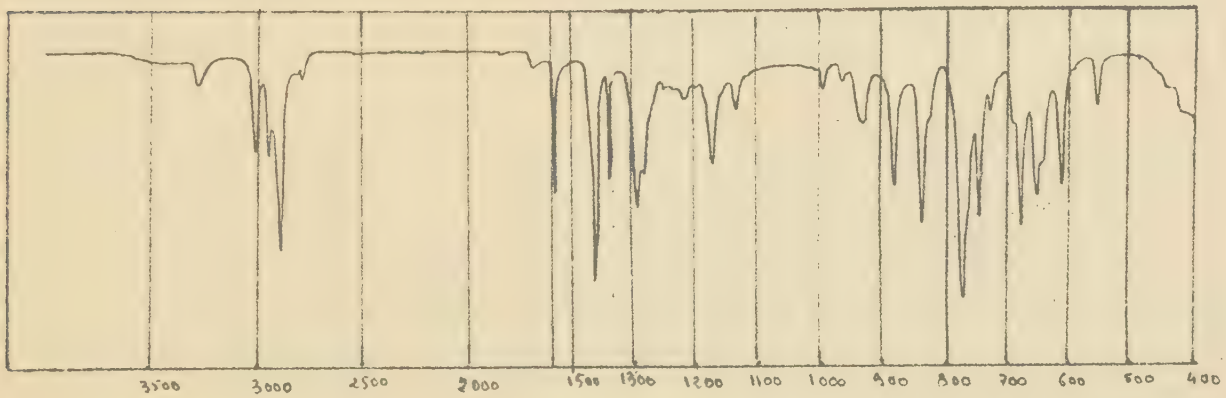

MICRONS
WAVENUMBER (CM⁻¹)
WAVENUMBER (CM⁻¹)

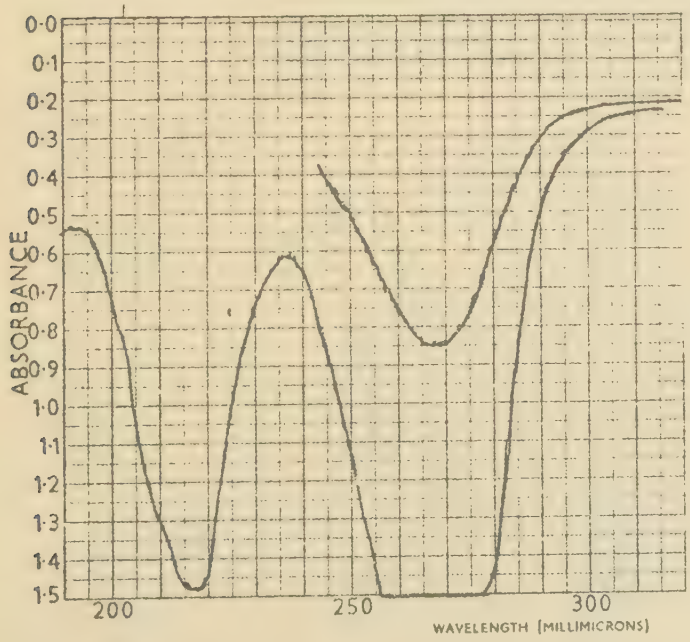

ABSORBANCE

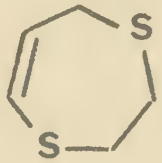

S

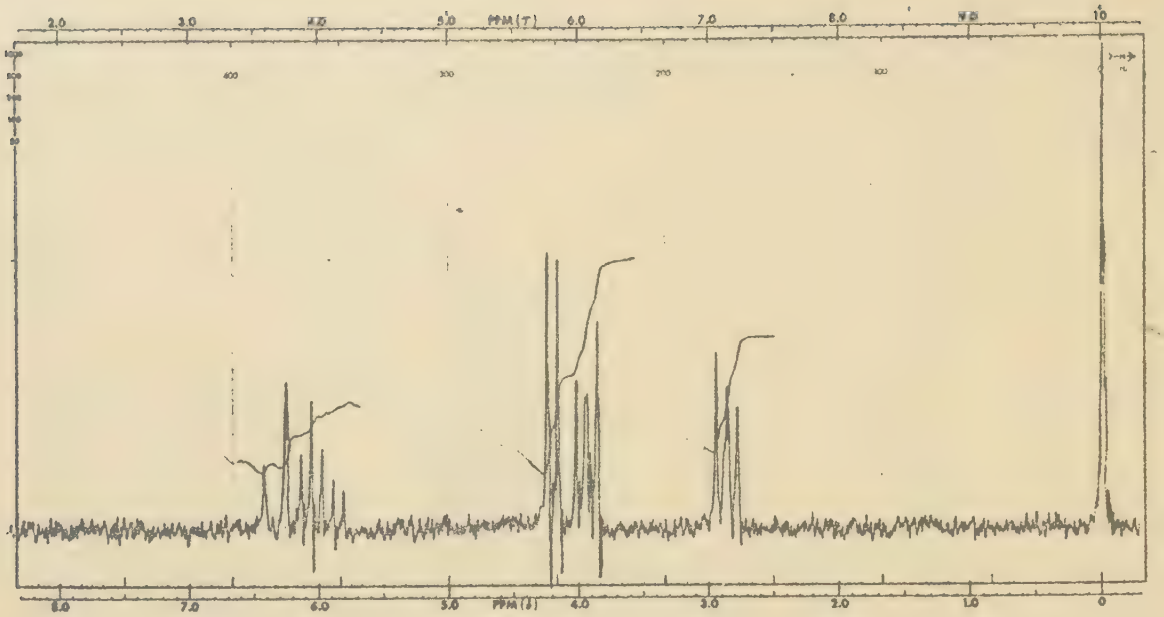

INT. REL

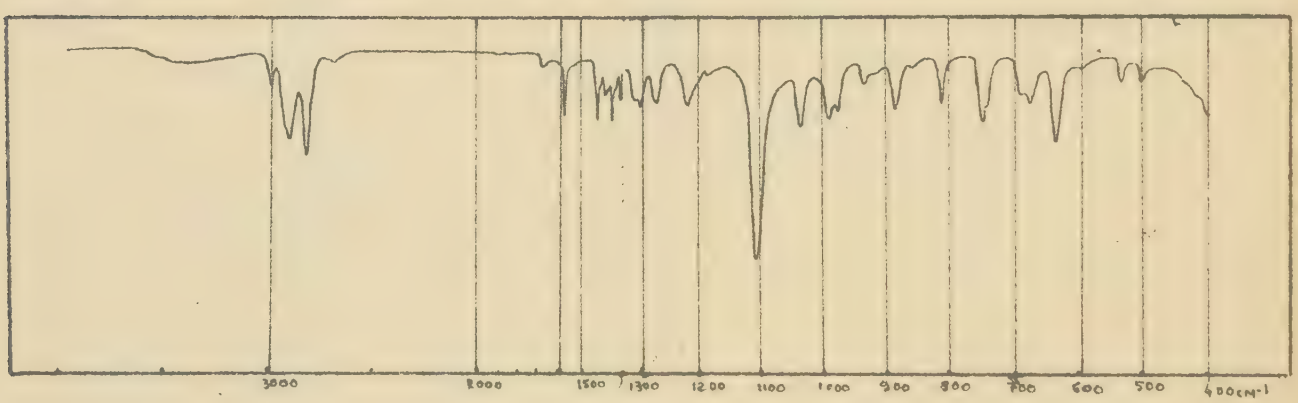

PPM(τ)
PPM(δ)

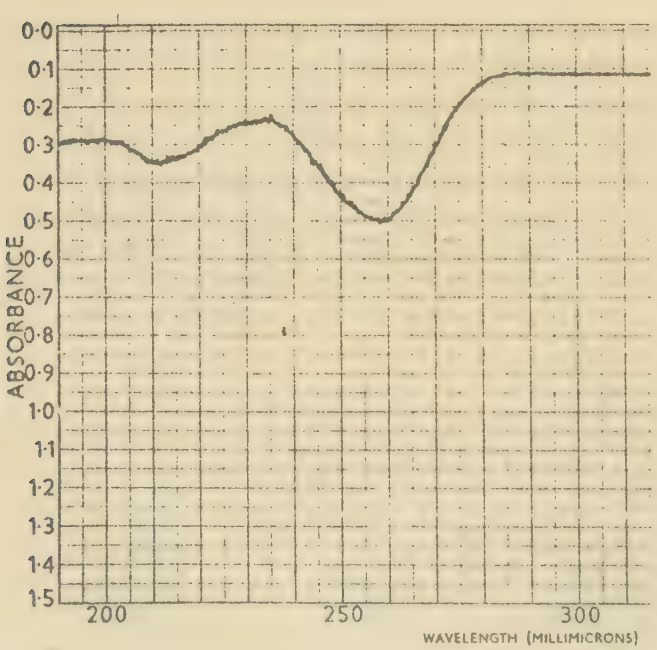

3500
3000
2500
2000
1500
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400

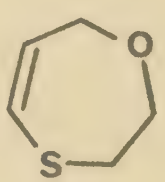

ABSORBANCE
0·0
0·1
0·2
0·3
0·4
0·5
0·6
0·7
0·8
0·9
1·0
1·1
1·2
1·3
1·4
1·5
200
250
300
WAVELENGTH (MILLIMICRONS)

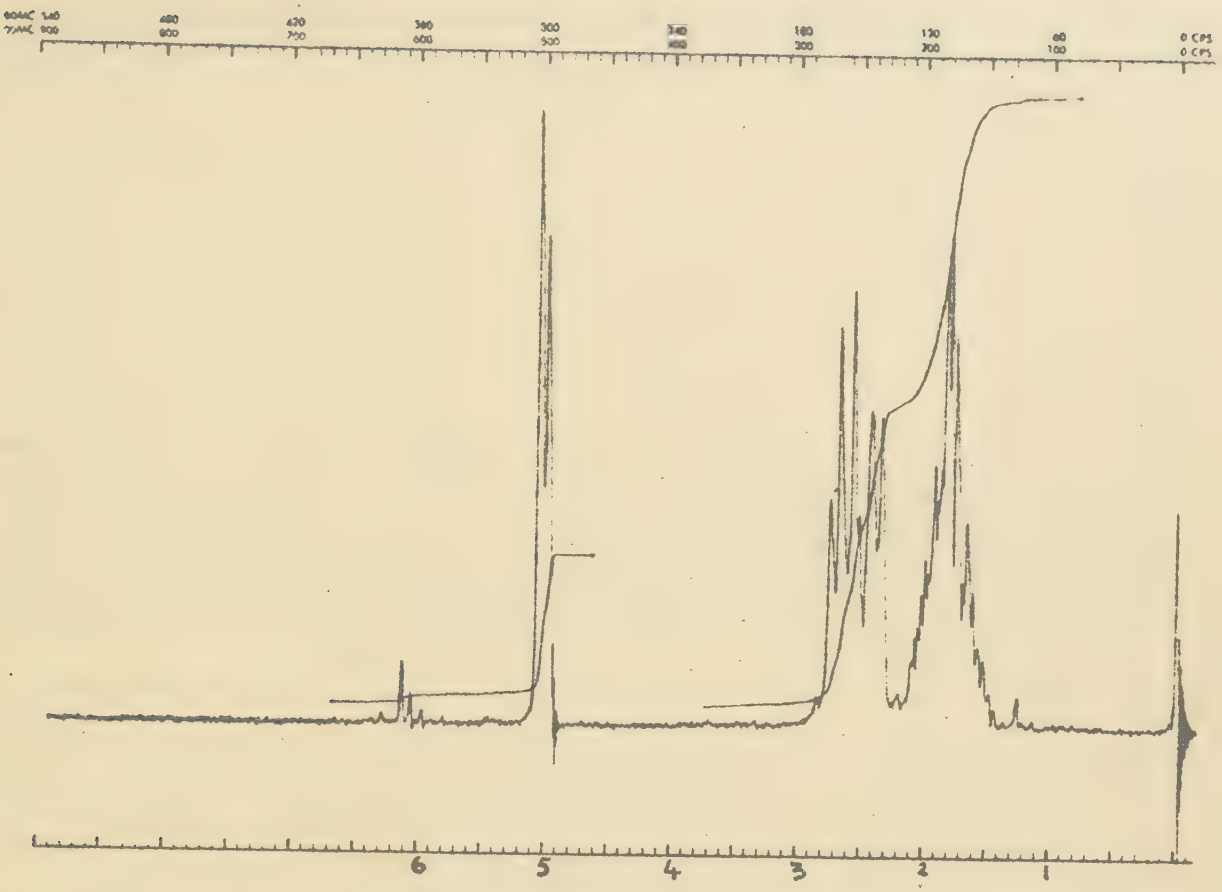

S
S

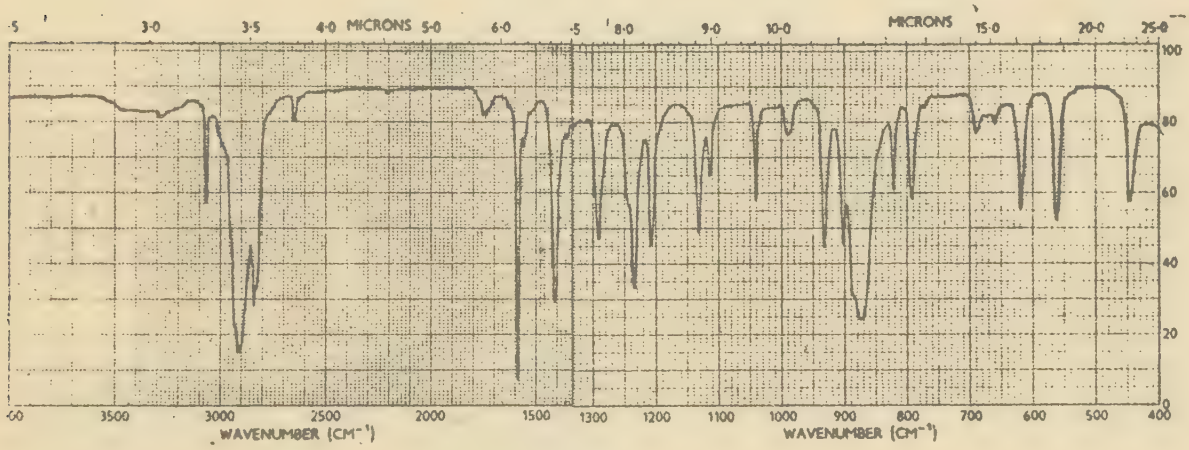

PPM(τ)
PPM(δ)

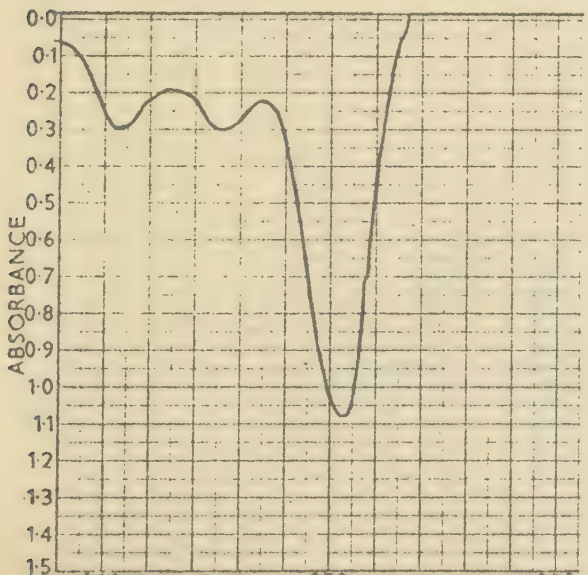

3000
2000
1500
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400CM-1

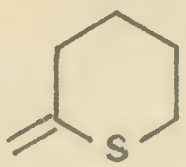

ABSORBANCE
0·0
0·1
0·2
0·3
0·4
0·5
0·6
0·7
0·8
0·9
1·0
1·1
1·2
1·3
1·4
1·5
200
250
300
WAVELENGTH (MILLIMICRONS)

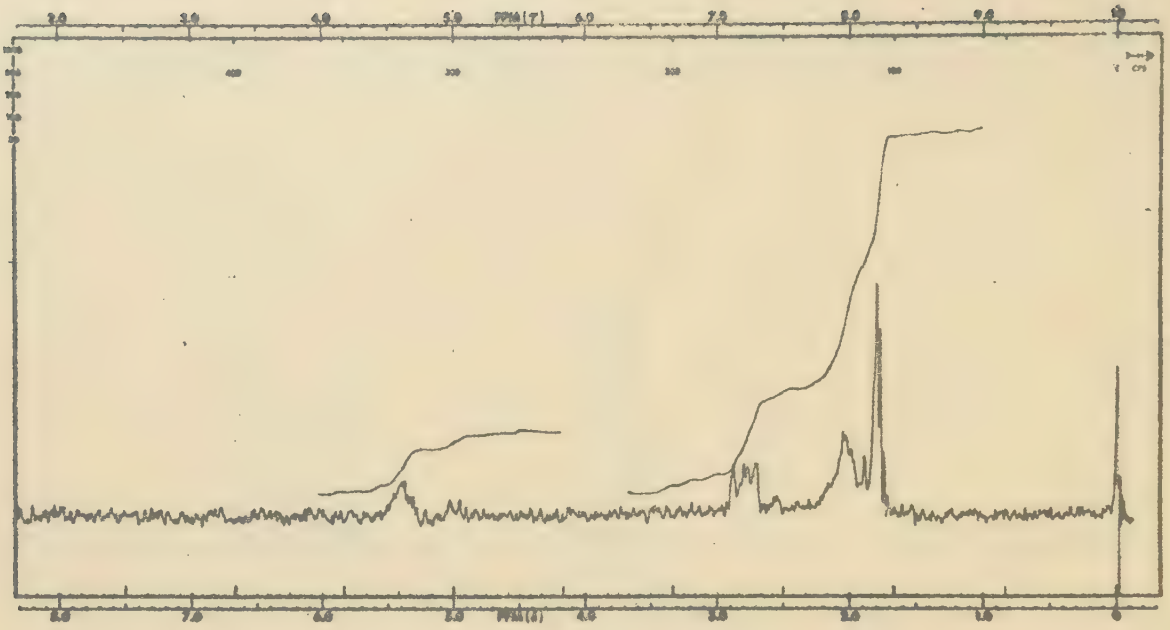

O
S

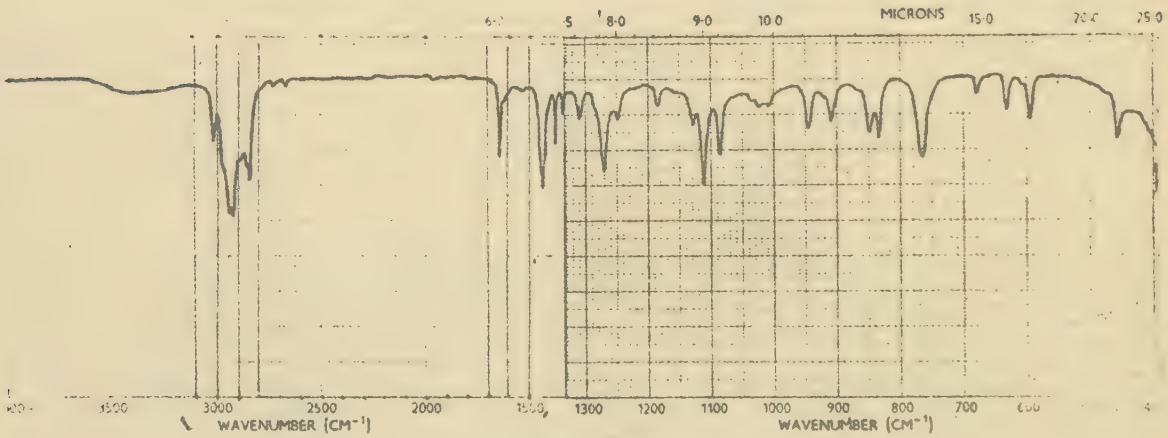

0 CPS
0 CPS
6
5
4
3
2
1

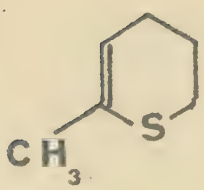

MICRONS
MICRONS
WAVENUMBER (CM⁻¹)
WAVENUMBER (CM⁻¹)

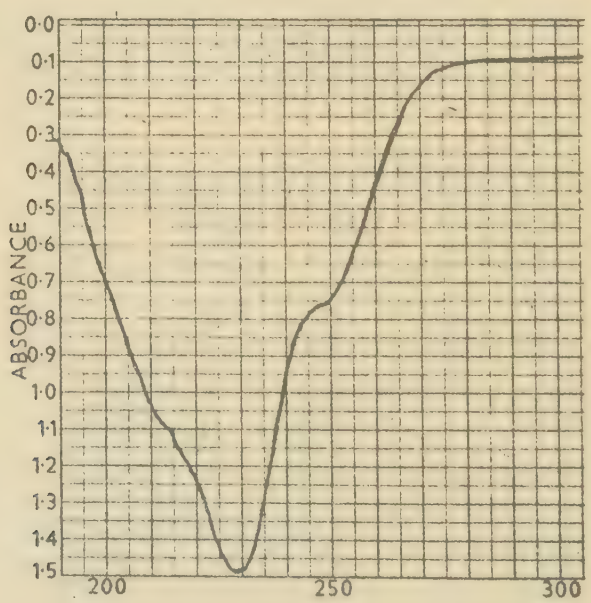

ABSORBANCE

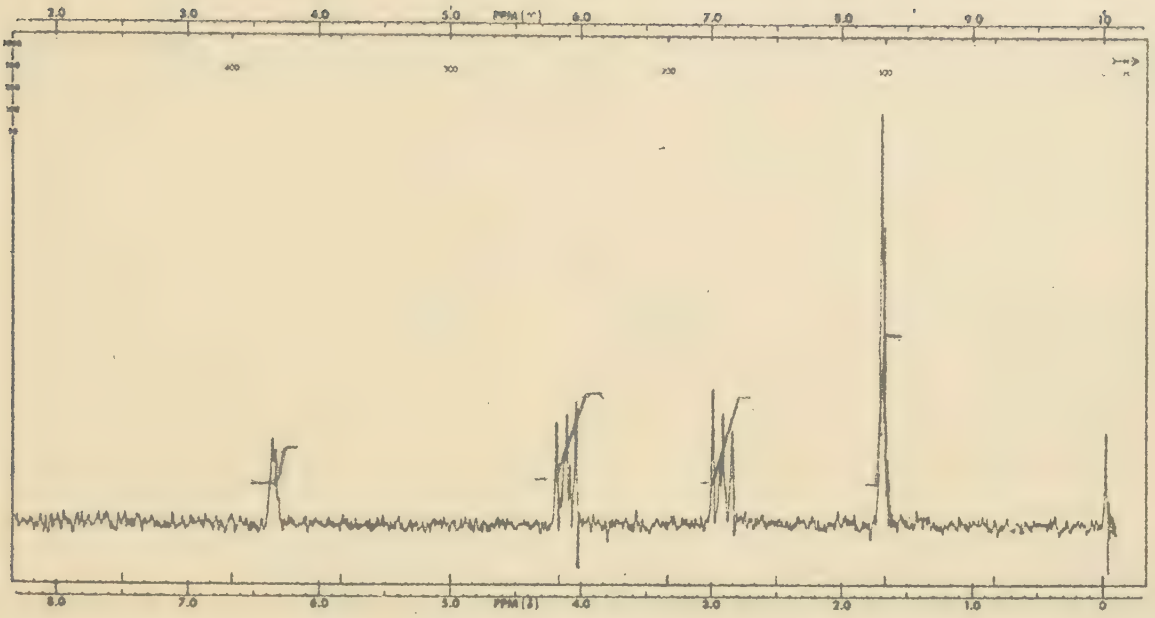

S

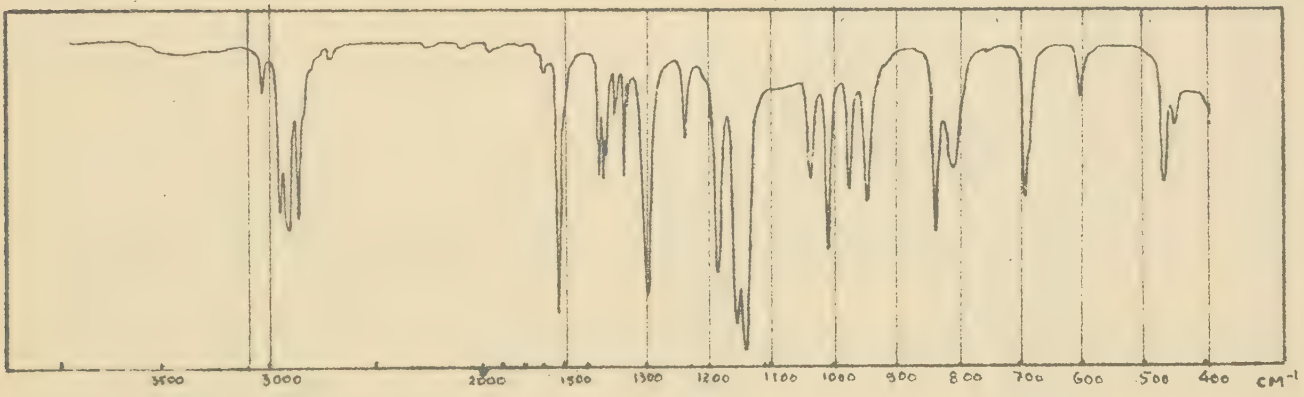


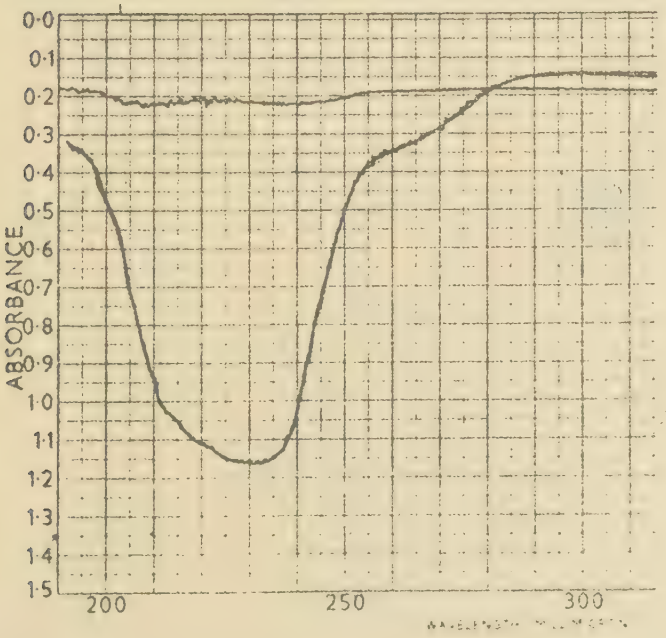

MICRONS
WAVENUMBER (CM⁻¹)
WAVENUMBER (CM⁻¹)

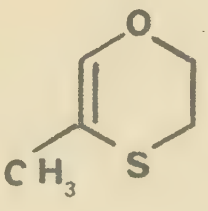

CH3
S

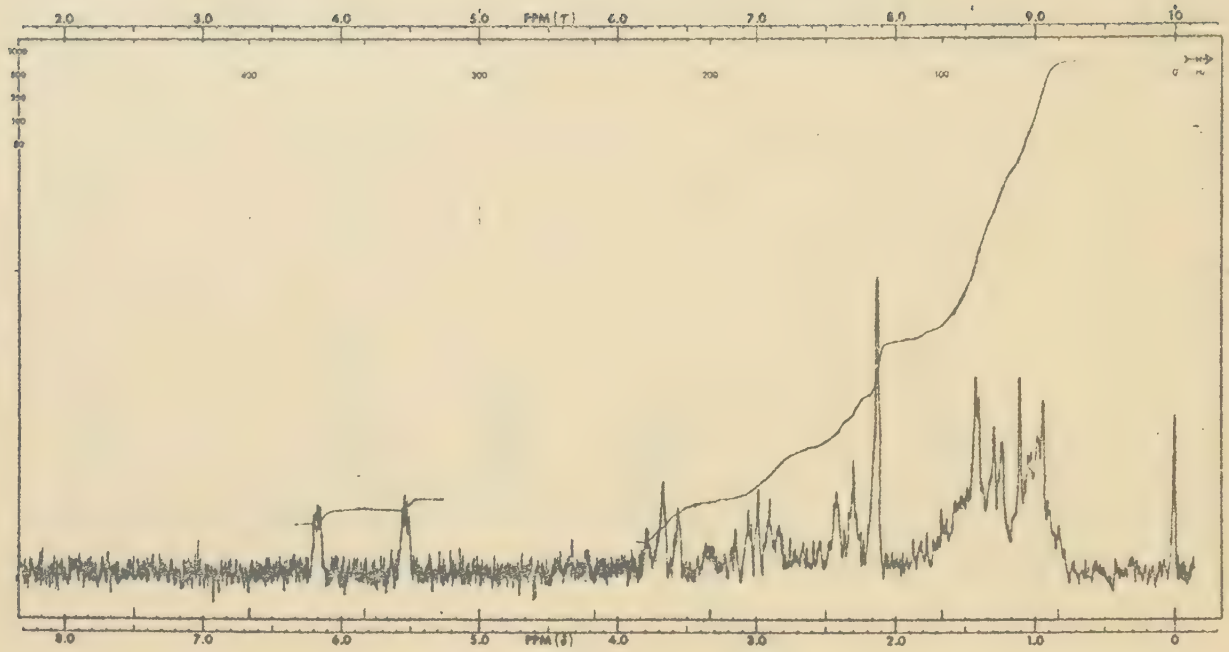

ABSORBANCE
0·0
0·1
0·2
0·3
0·4
0·5
0·6
0·7
0·8
0·9
1·0
1·1
1·2
1·3
1·4
1·5
200
250
300

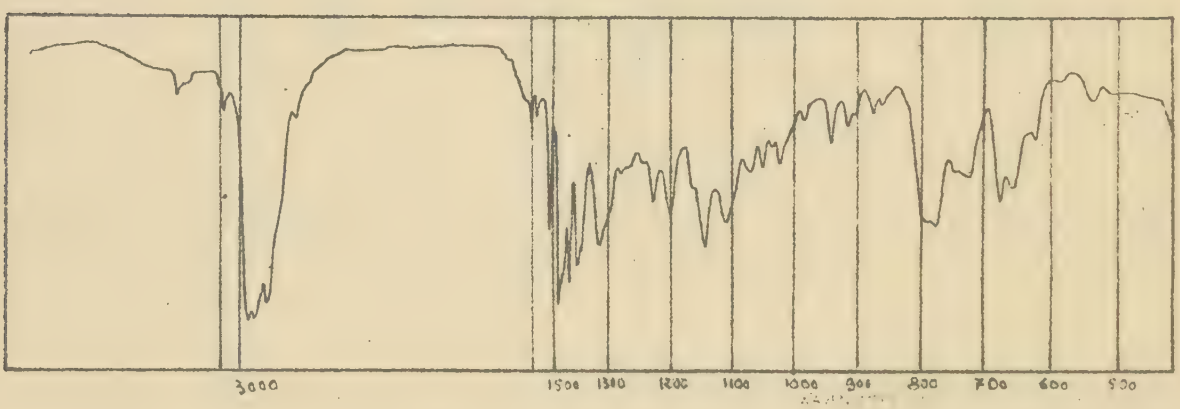

2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0


3500
3000
2000
1500
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
CM⁻¹

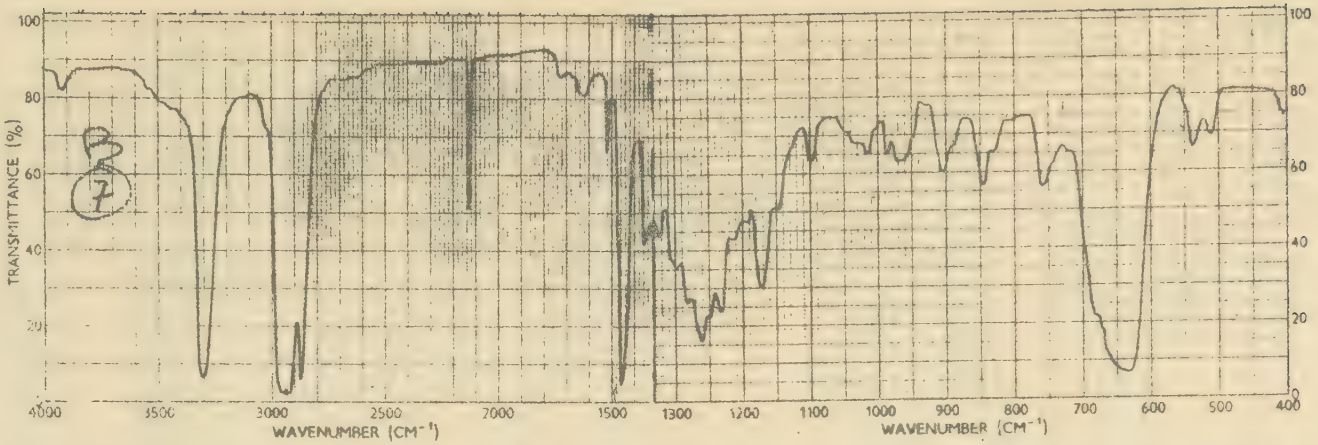

ABSORBANCE
0·0
0·1
0·2
0·3
0·4
0·5
0·6
0·7
0·8
0·9
1·0
1·1
1·2
1·3
1·4
1·5
200
250
300

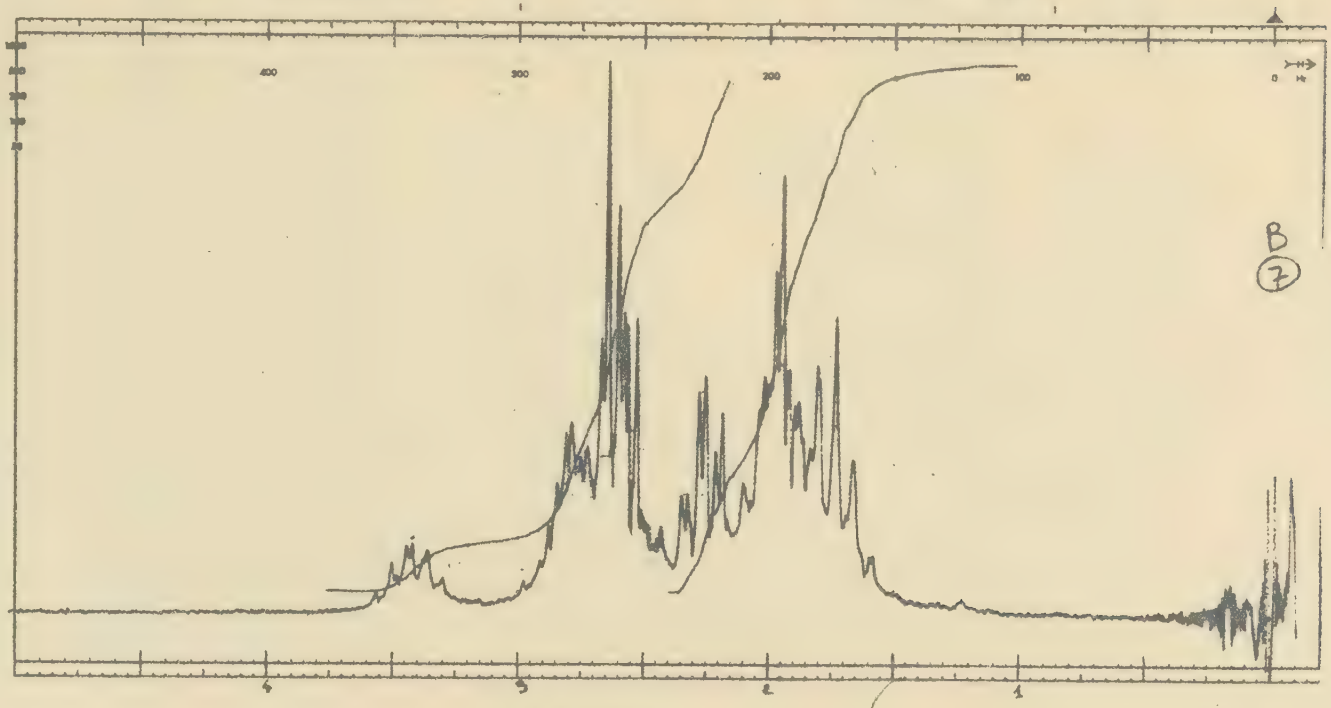

O
CH3
S

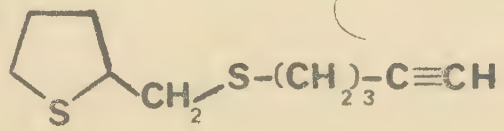

2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
PPM (δ)
0

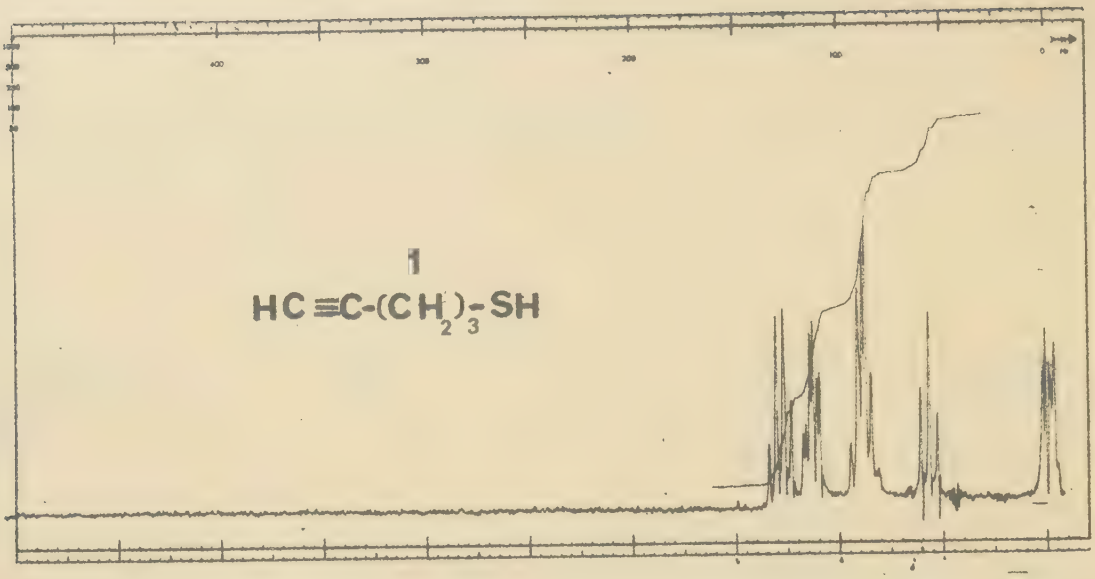

3000
1500
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500

X


TRANSMITTANCE (%)
WAVENUMBER (CM⁻¹)
WAVENUMBER (CM⁻¹)

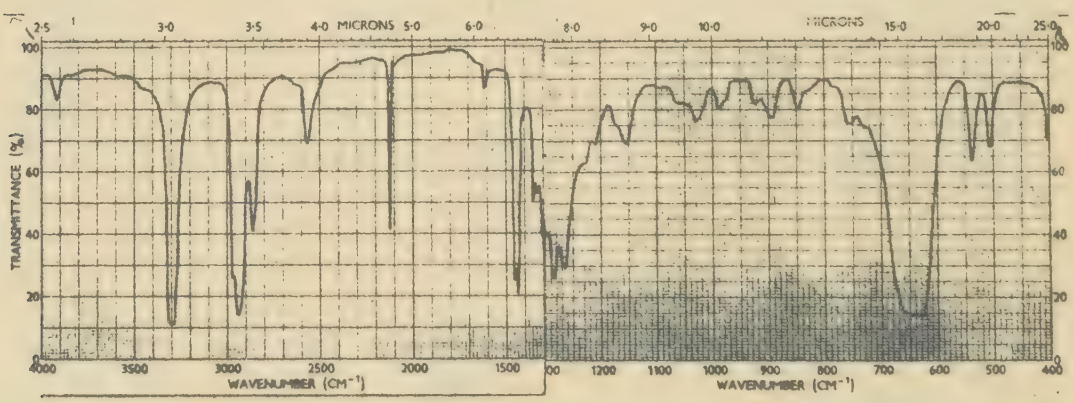



S
CH2
S-(CH2)3-C≡CH

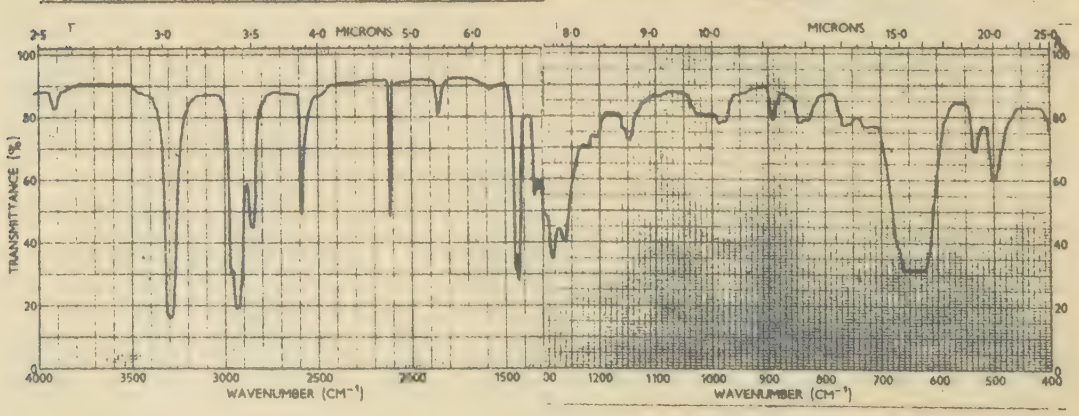

1
HC≡C-(CH2)3-SH

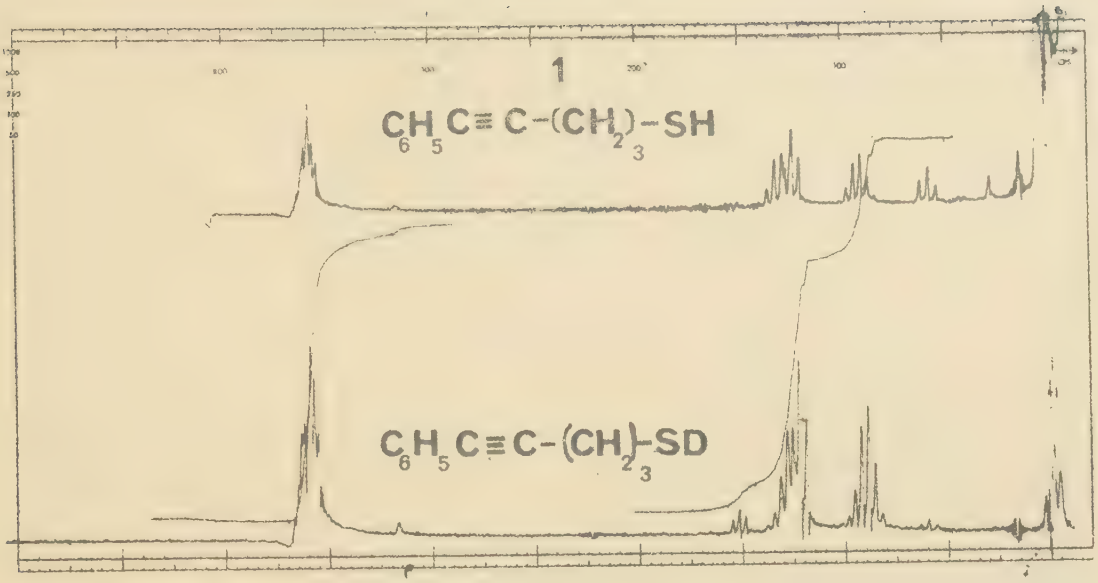
2
HC≡C-(CH2)3-SD

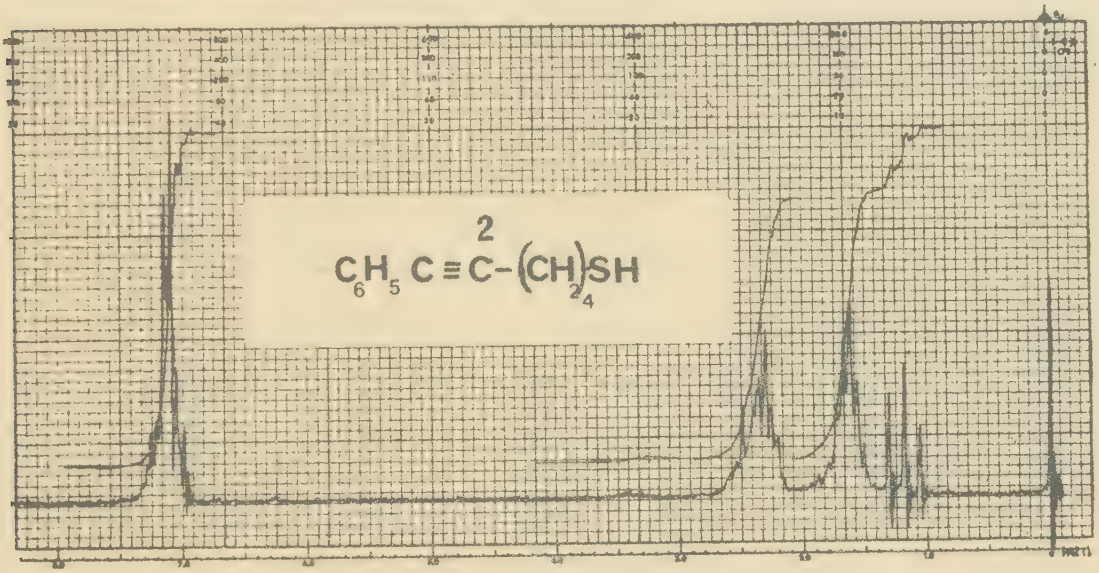
1

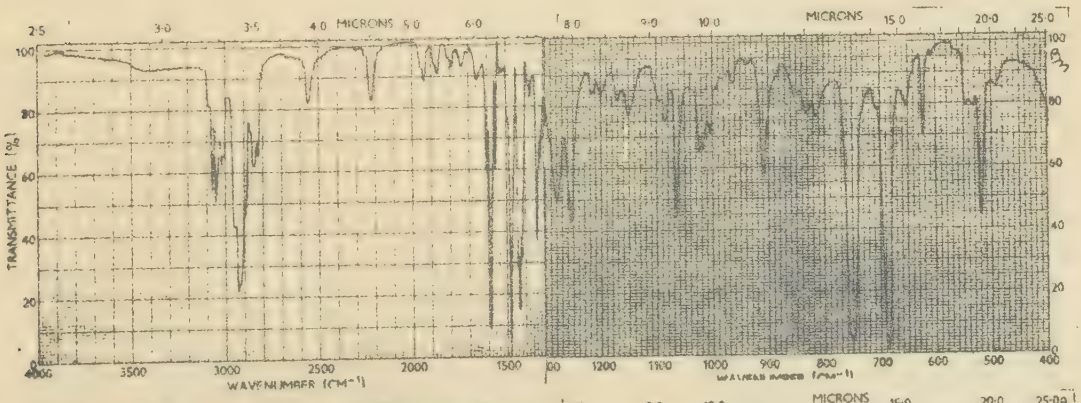

TRANSMITTANCE (%)
WAVENUMBER (CM⁻¹)
MICRONS

2

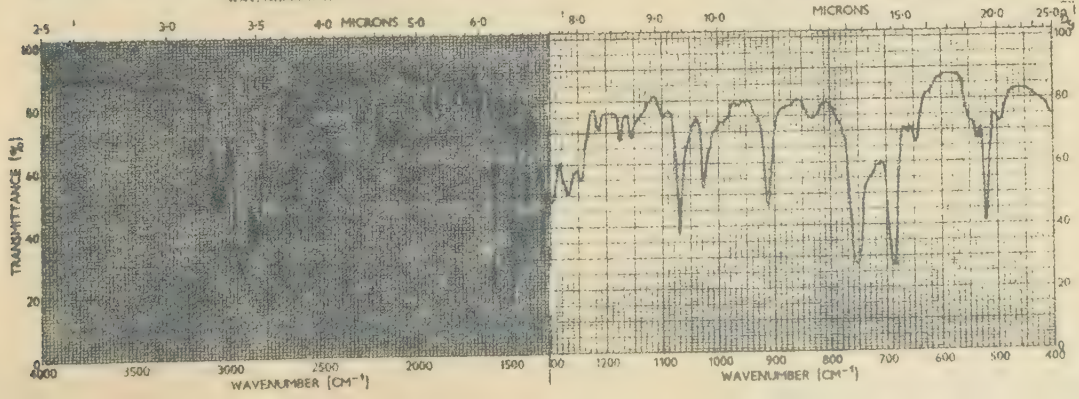

TRANSMITTANCE (%)
WAVENUMBER (CM⁻¹)
MICRONS


1
$C_6H_5C\equiv C-(CH_2)_3-SH$
$C_6H_5C\equiv C-(CH_2)_3-SD$


2
$C_6H_5C\equiv C-(CH)_4SH$


MICRONS
TRANSMITTANCE (%)
WAVENUMBER (CM⁻¹)

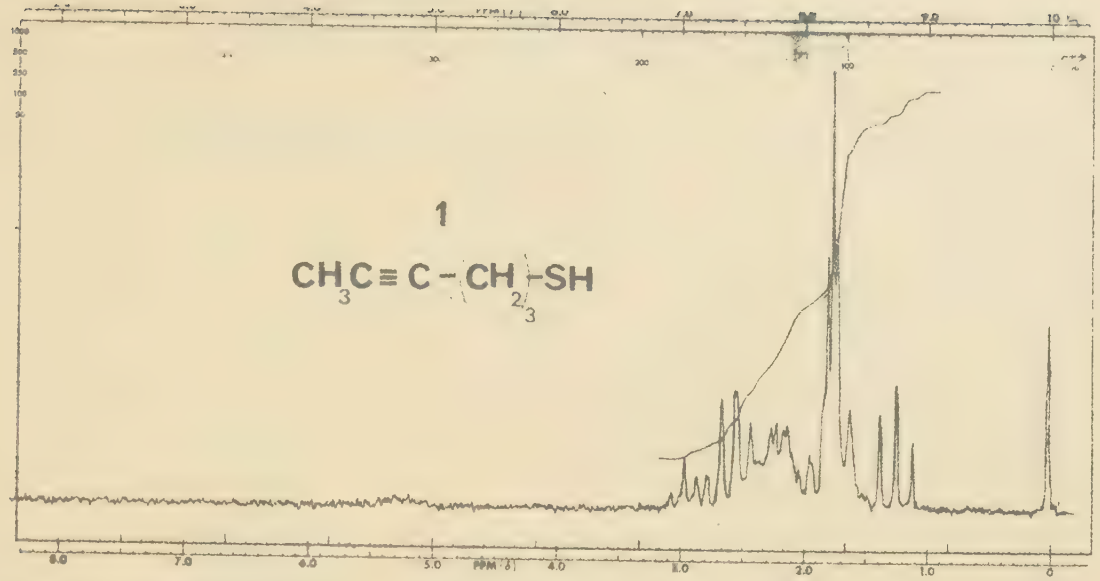
1


MICRONS
TRANSMITTANCE (%)
WAVENUMBER (CM⁻¹)

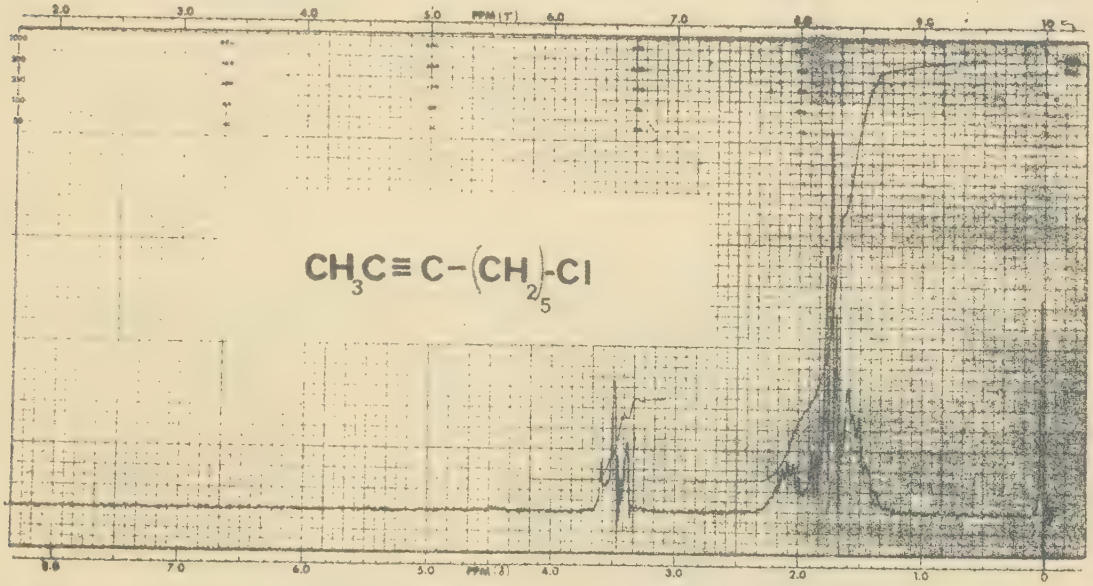
2

1

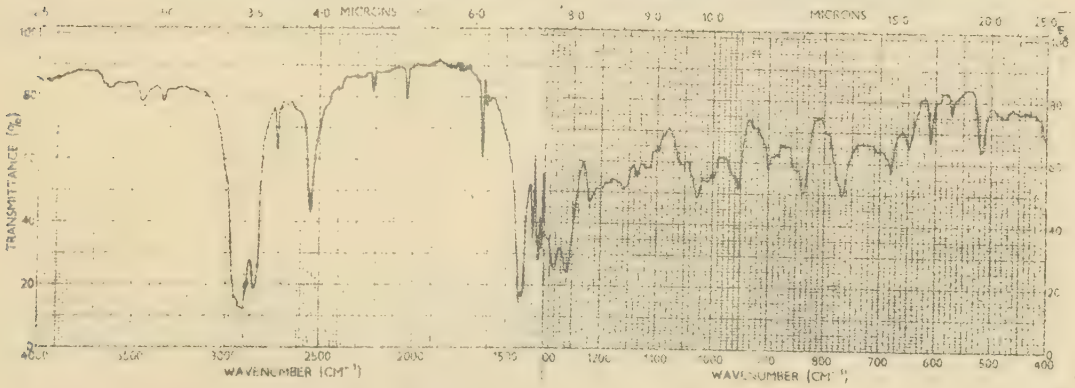
$$CH_3C \equiv C - (CH_2)_3 - SH$$



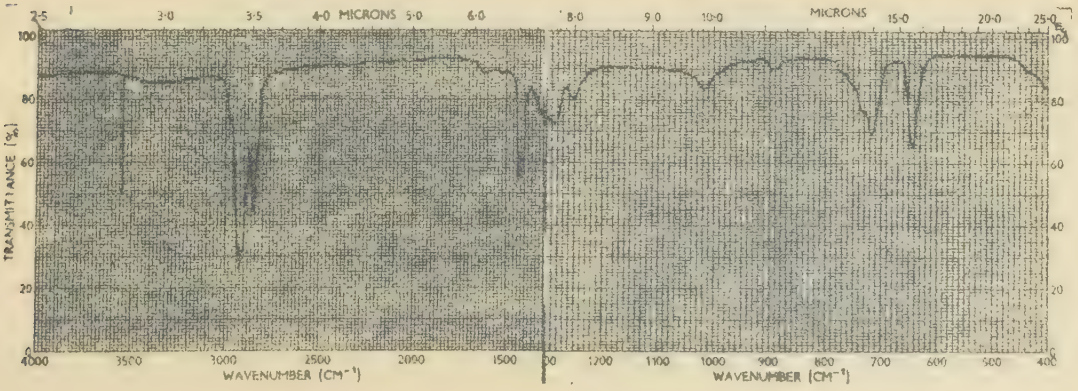
$$CH_3C \equiv C - (CH_2)_5 - Cl$$



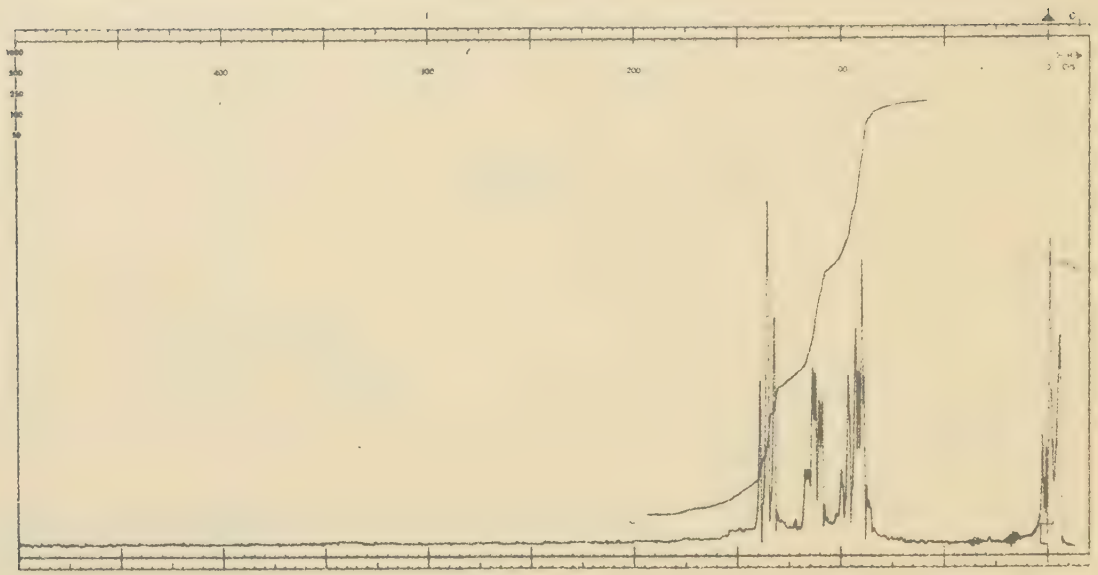
1

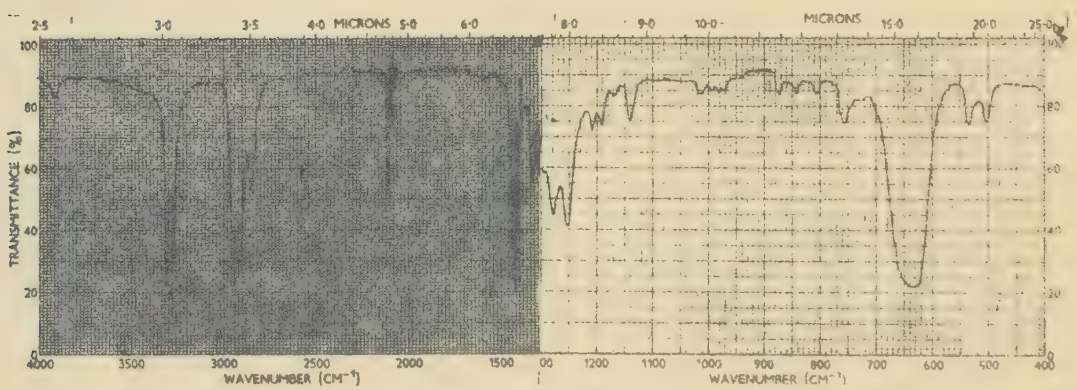


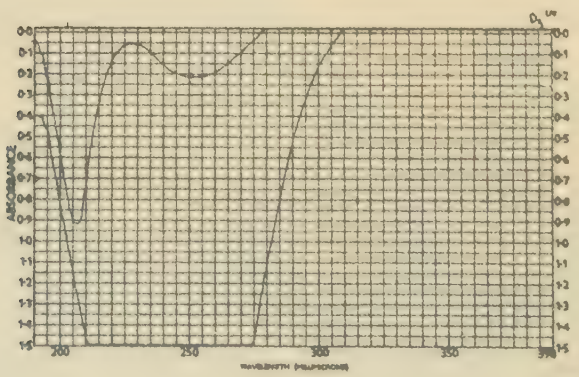
2



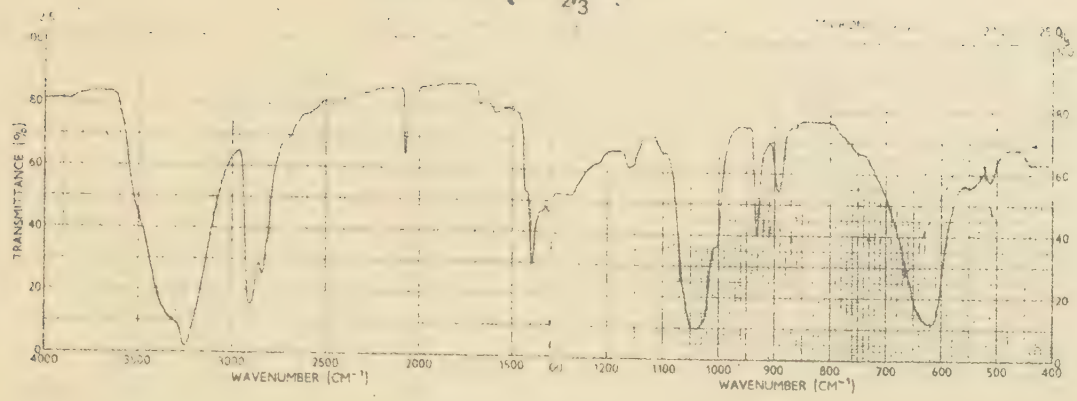
$$HC \equiv C(CH_2)_3S\text{-}S(CH_2)_3C \equiv CH$$

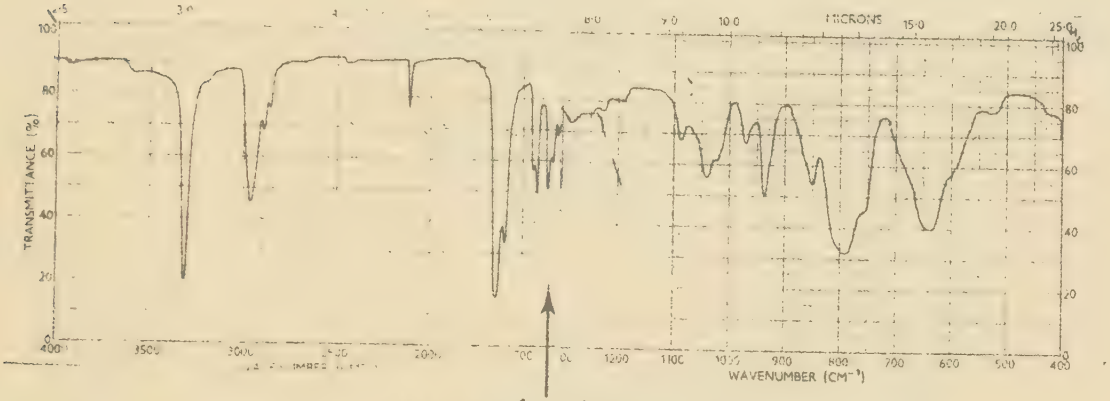




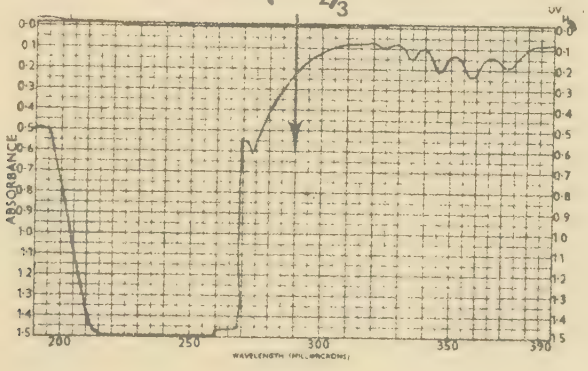


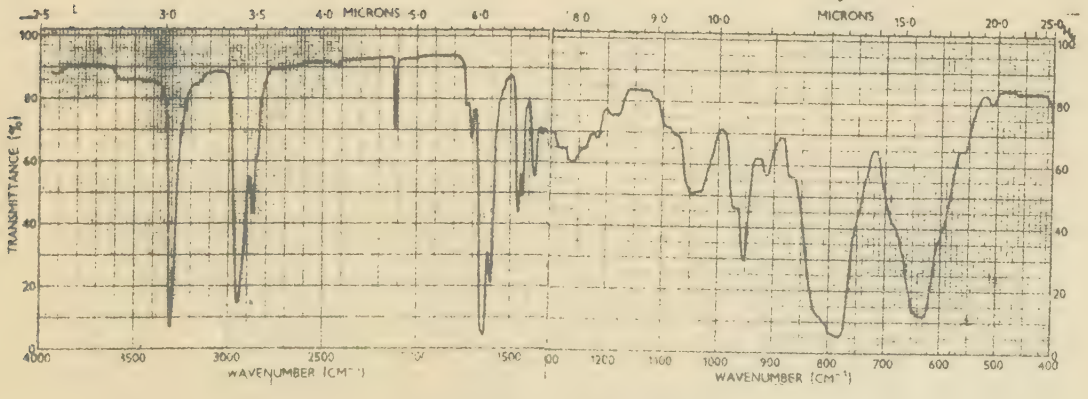
$HC \equiv C(CH_2)_3OH$



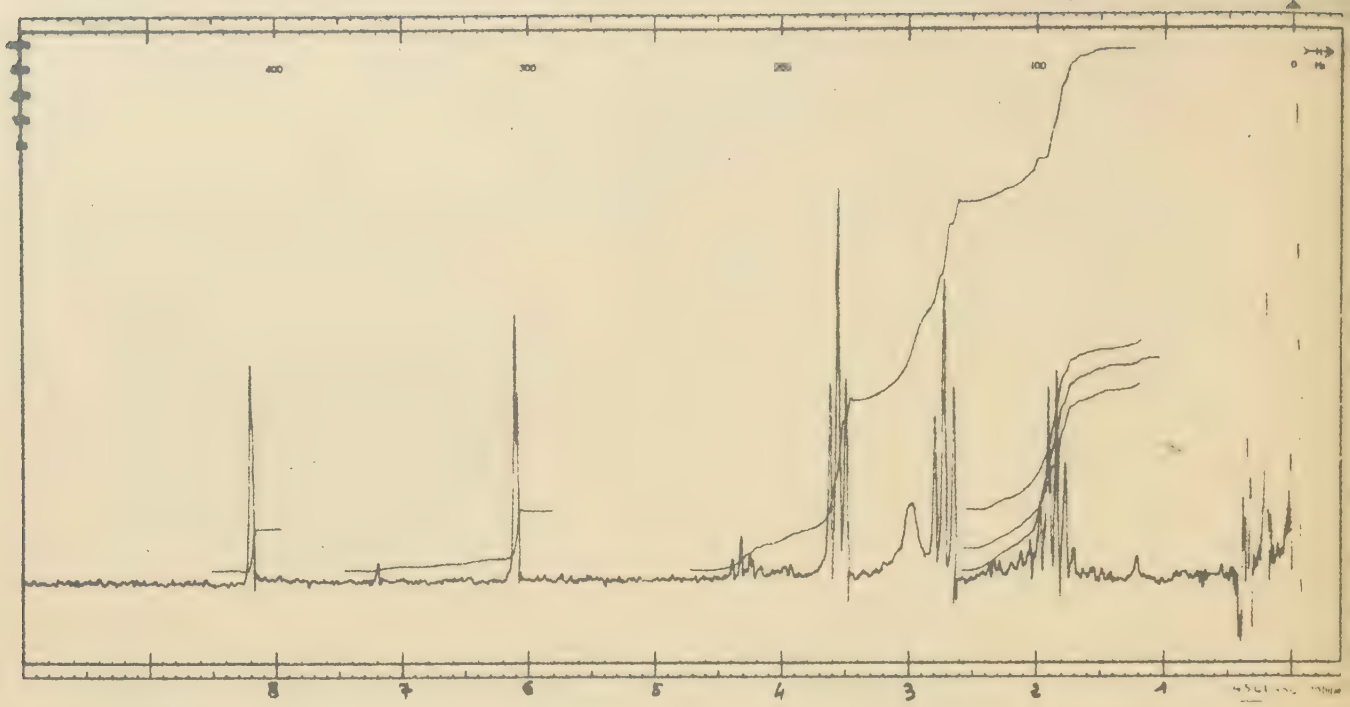


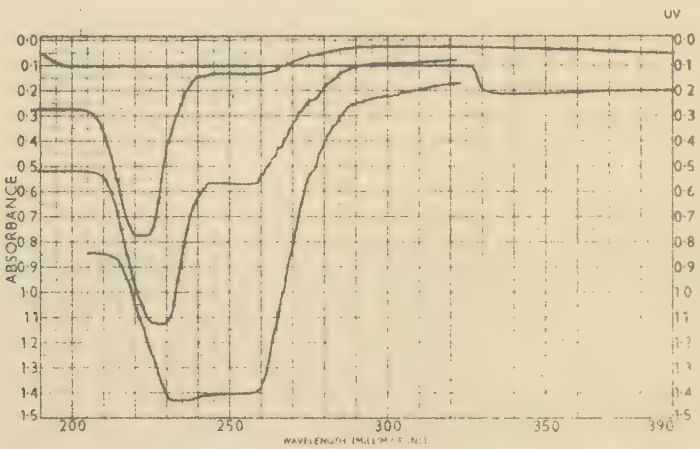
$HC \equiv C(CH_2)_3ONO$

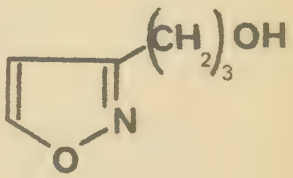


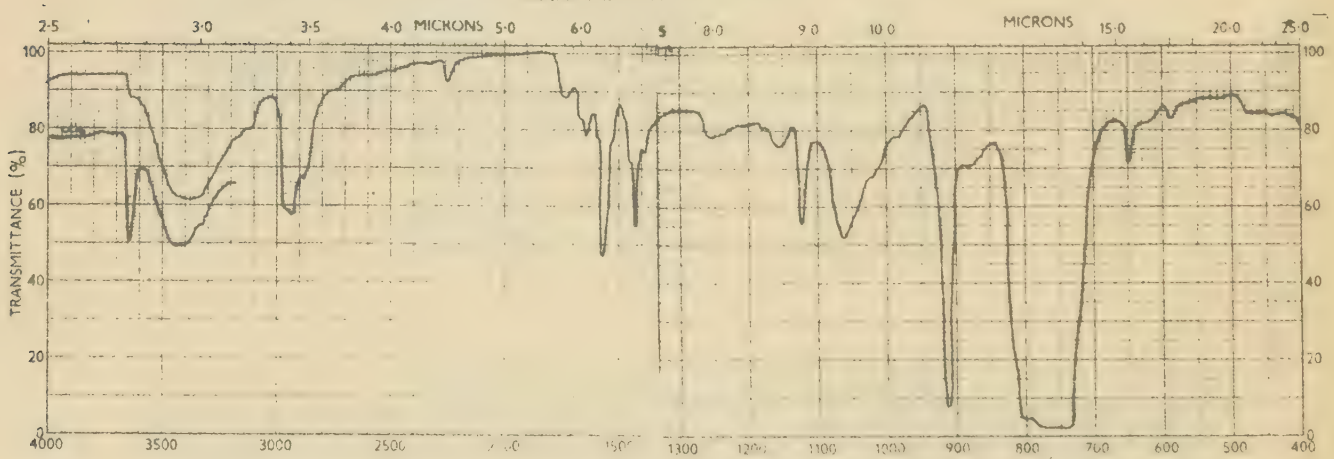


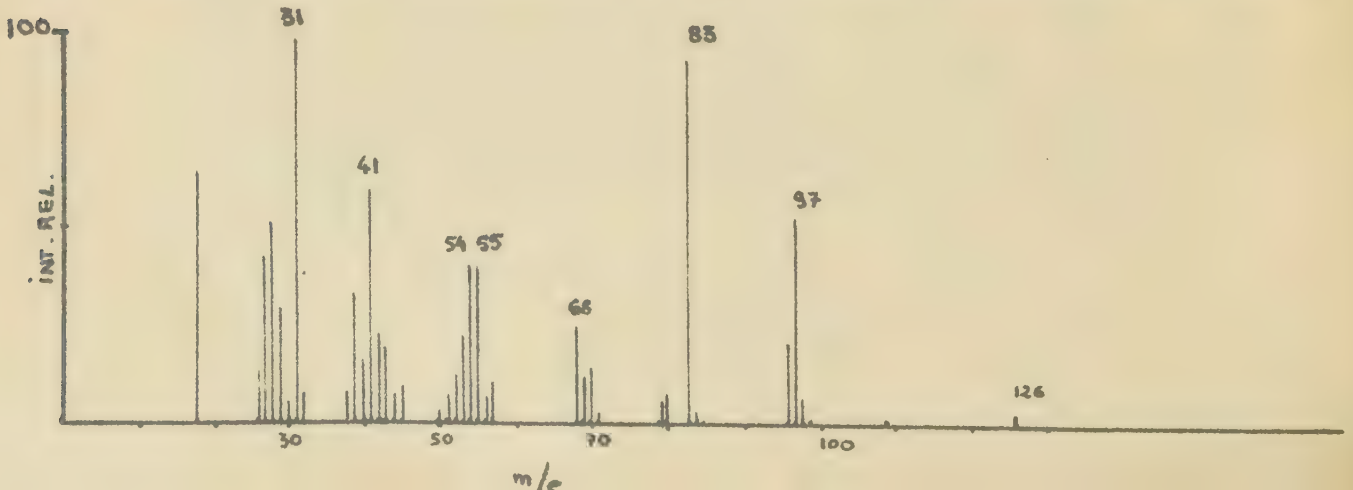
$HC \equiv C(CH_2)_4ONO$

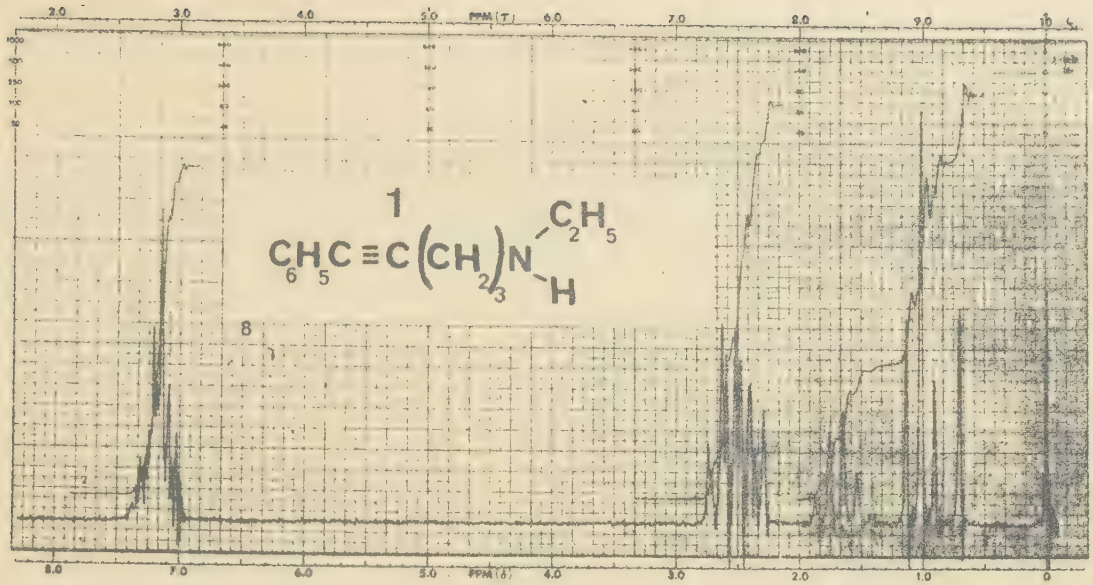


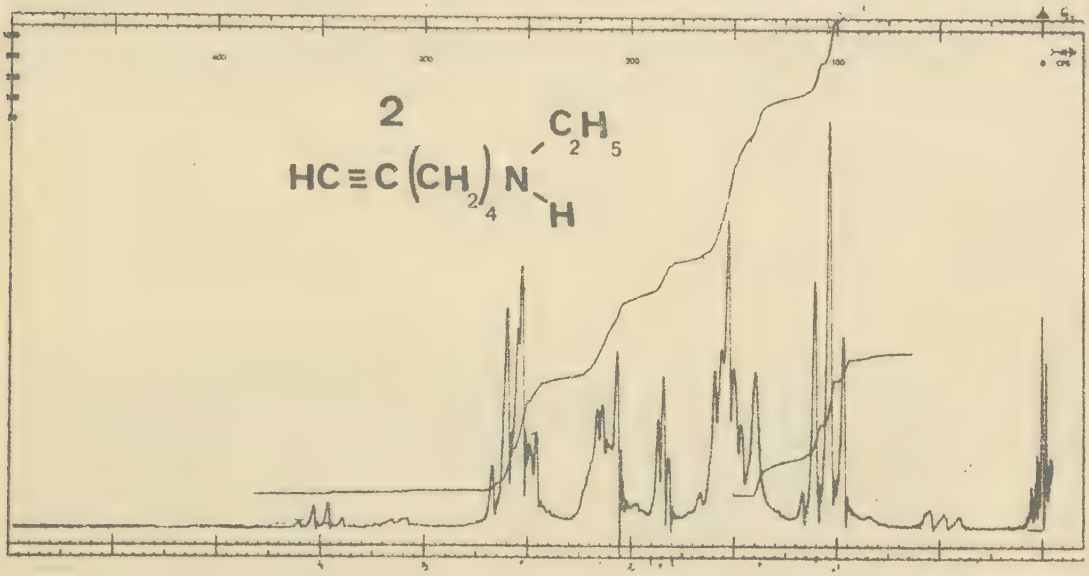

UV
ABSORBANCE
WAVELENGTH (MILLIMICRONS)

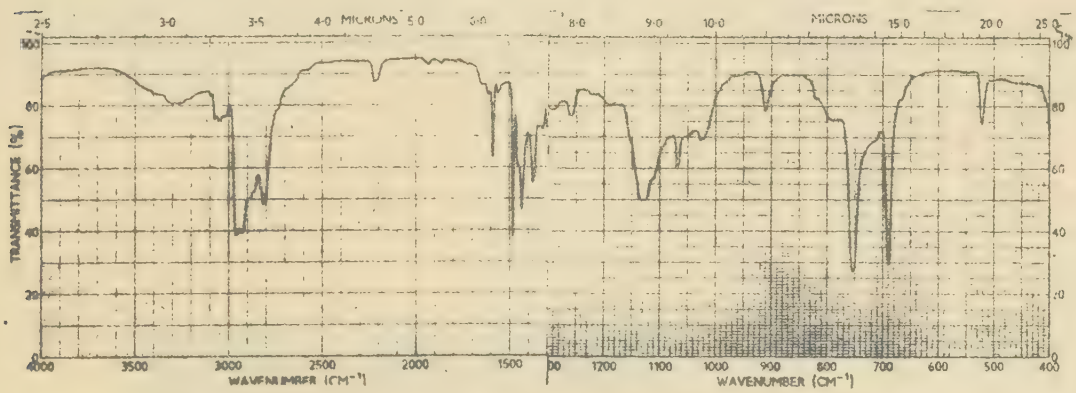

(CH2)3OH
N
O


MICRONS
MICRONS
TRANSMITTANCE (%)

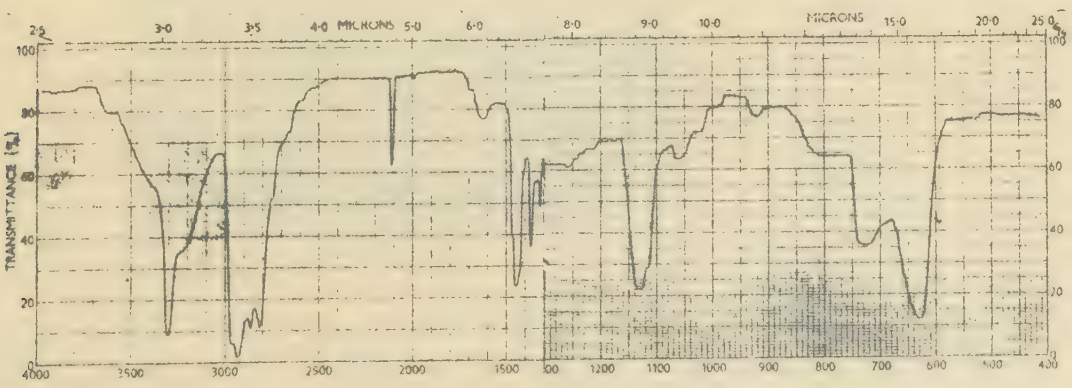

100
INT. REL.
31
41
54 55
66
83
97
126
m/e


1
$C_6H_5C\equiv C(CH_2)_3N(C_2H_5)H$
PPM (τ)
PPM (δ)

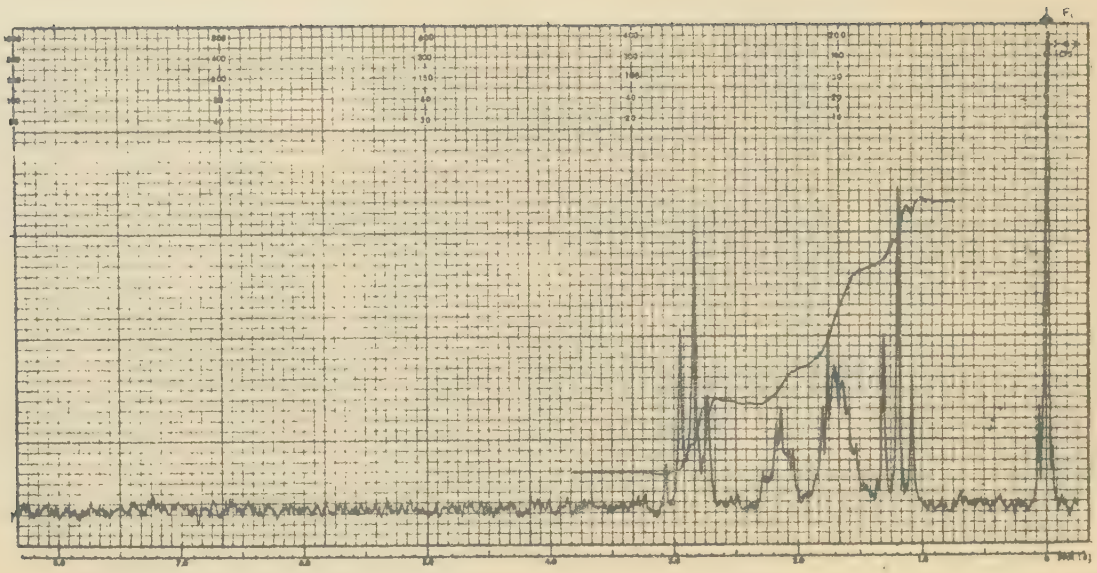

2
$HC\equiv C(CH_2)_4N(C_2H_5)H$
CPS

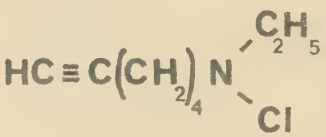

MICRONS
TRANSMITTANCE (%)
WAVENUMBER (CM⁻¹)

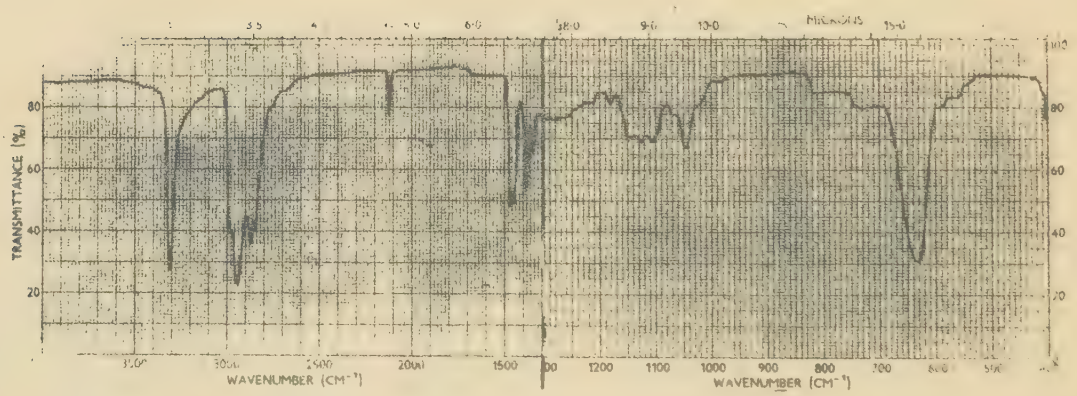
1

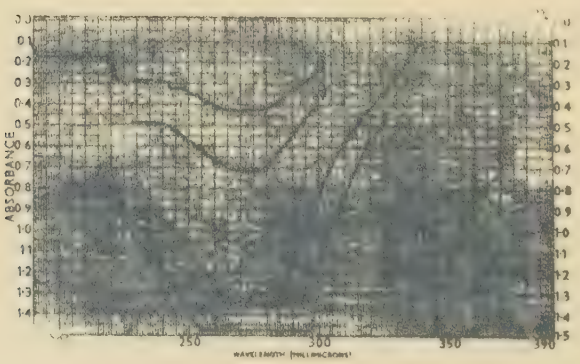

MICRONS
TRANSMITTANCE (%)
WAVENUMBER (CM⁻¹)

2






TRANSMITTANCE (%)
WAVENUMBER (CM⁻¹)
WAVENUMBER (CM⁻¹)


ABSORBANCE

Vu et permis d'imprimer
Marseille, le Juin 1972

Le Président de l'UNIVERSITE
DE PROVENCE

F. BOREL

ERRATA

Utilisation de l'errata:

Exemple: 165(23) correspond à "page 165, ligne 23".

Lire:

hydrogène 75(16), 79(6), 244(10), 254(3 et 23), 265(24)
carbone 9(2), 11(9 et 17),
Kellogg 23(27), 58(10), 63(12)et 18), 68(21), 78(31)
Markovnikoff 20(13), 161(13)
Kharasch 40(14 et 15)

18(5) acides
19(6) aisément
24(18) amenés
26(33) probablement
27 $DH^{\circ}_{(X\text{-}CH\dot{C}H)} = -\Delta H^{a}_{C\equiv C}$ et $DH^{\circ}_{(X\text{-}CH_2\dot{C}H_2)} = -\Delta H^{a}_{C=C}$
29(3) $H^{\pi}_{(C\equiv C)}$
33(13) hasardeux
36(6) en réagissant
38(16) transfert
39(10) Cette
40(24) cohérentes
41 $X^{\cdot} + A \underset{k_{a-1}}{\overset{k_{a1}}{\rightleftharpoons}} A_1^{\cdot}$ $\qquad X^{\cdot} + A \underset{k_{a-2}}{\overset{k_{a2}}{\rightleftharpoons}} A_2^{\cdot}$
42(6) simplificatrice
43 $X^{\cdot} + A \underset{k_{-a}}{\overset{k_{a}}{\rightleftharpoons}} A^{\cdot}$ $\qquad X^{\cdot} + B \underset{k_{-b}}{\overset{k_{b}}{\rightleftharpoons}} B^{\cdot}$
45(9) inférieure
(21) ces valeurs situent
52(5) vinyles
(16) une orbitale
54(12) essayé
57(13) rarement
62(5) égales
(12) avaient
63 $\frac{k_{a-2}}{k_t}$ =83,7 à 86,1 et $\frac{k_{a-1}}{k_t}$ =18,8 à 20,7
67(2) vitesse
74(8) serviront

88(9) diminuerait

99(2) ne sont explicables qu'en envisageant une étape...réversible

111(11) la triple liaison est aussi réduite.

119(5) qui évolue

127(12) hétérocyclisations

(14) radical aminé neutre

129(16) facilement

135(13) offertes

136(20) certains auteurs[190]

153(17) CHOIX

165(12) puissent

167(13) phényle

168(10) cumyle

169(4) cyanopropyle

184(18) $HC \equiv CCH_2XCH_2CH_2SH$

185(28) des pourcentages

196(12) pentyne-4 thiol-1

200 dans le tableau XXIX bis essai 61 n-Heptane

211(24) soufre en α

228(15) fonction

255(28) photochimique

264(3) identifiés

265(5) quelques

269(13) utilisés

(28) la liaison N-Cl

321(24) recueilli